

(51)

Int. Cl.:

D 06 m, 15/30

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

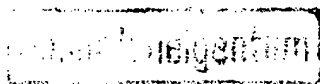
BEST AVAILABLE COPY

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.:

8K 1-08  
29b, 5/04

ABSTRACT ATTACHED

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

## Offenlegungsschrift 2239 592

Aktenzeichen: P 22 39 592.2-43

Anmeldetag: 11. August 1972

Offenlegungstag: 1. März 1973

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 12. August 1971

(33)

Land: Japan

(31)

Aktenzeichen: 60640-71

(54)

Bezeichnung: Kunstfaserstruktur mit antistatischen, schmutzabweisenden und wasserabsorbierenden Eigenschaften

(61)

Zusatz zu: —

(52)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Toray Industries, Inc., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: Willrath, H. H., Dr.; Weber, D., Dr.; Seiffert, K., Dipl.-Phys.;  
Patentanwälte, 6200 Wiesbaden

(72)

Als Erfinder benannt: Takahashi, Kooji, Otsu, Shiga; Kojima, Tatsuji, Kyoto;  
Ishikawa, Teruo; Nakamura, Kimio; Ikenaga, Shizuyoshi; Otsu, Shiga  
(Japan)

Prüfungsantrag gemäß § 28b PatG ist gestellt

vgl. Ber. - L. 4/74

DT 2239 592

Dr. Hans-Heinrich Willrath  
Dr. Dieter Weber  
Dipl.-Phys. Klaus Seiffert  
PATENTANWÄLTE

2239592

D - 62 WIESBADEN 7. Aug. 1972  
Postfach 1327 I/ep  
Gustav-Freytag-Straße 25  
☎ (061 21) 37 27 20  
Telegrammadresse: WILLPATENT

TP 29 204

ORIGINAL TRANSMITTED

Toray Industries, Inc.  
2, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku,  
Tokyo/ Japan

-----  
Kunstfaserstruktur mit antistatischen,  
schmutzabweisenden und wasserabsorbierenden  
Eigenschaften  
-----

Priorität: v. 12. August 1971 in Japan  
Anm. No.: 60 640/71  
-----

Die Erfindung betrifft eine Kunstfaserstruktur mit dauerhaften antistatischen, schmutzabweisenden und wasserabsorbierenden Eigenschaften sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Um Kunstfasern und daraus gewebten oder gestrickten Stoffen antistatische Eigenschaften zu erteilen, ist bisher eine Verbindung von elektrischer Leitfähigkeit mit einem Polymer vor dessen Formung zu Fasern vermischt worden. Beispielsweise sind zu diesem Zweck Polyalkylenglycol und verschiedene oberflächenaktive Mittel bekannt. Hierbei besteht jedoch die Gefahr,

- 2 -

309809/1040

ORIGINAL INSPECTED

daß die der Faser innewohnenden Eigenschaften beeinträchtigt werden, weil den Fasern eine andere Verbindungsart zugesetzt worden ist. Um gute antistatische Eigenschaften zu erteilen ist es ferner notwendig, eine große Menge antistatischen Mittels zuzusetzen, und wenn die erhaltene Faser schmelzversponnen und gestreckt wird, treten häufig Garnbruch und Aufrauhung ein, wodurch die Qualität des Garnes stark beeinträchtigt wird. Wenn daher solches Garn texturiert wird, bricht die Faser in einen fibrillen Zustand auf oder führt zu einem grauen Muster, wenn aus solchem Garn gefertigte Stoffe getragen werden.

Es ist auch schon vorgeschlagen worden, ein oberflächenaktives Mittel mit antistatischen Eigenschaften oder ein Nachbehandlungsmittel zuzusetzen, das durch Anhaftung an der Faseroberfläche eines Kunstfaserfadens, Garns oder gewebten oder gewirkten Stoffes zu einem antistatischen Verarbeitungsmittel wird. Zu solchen Haftmitteln gehören Amine, Amide und quaternäre Ammoniumsalze, sowie Verbindungen, die Polyglycole, aliphatische und aromatische Polyglycoläther und deren Derivate enthalten. Sie umfassen auch die Nachbehandlungsmittel, wie Arylalkylschwefelsäureester, Phosphorsäureester, Sulfonsäurereihen, Phosphorsäurereihen, mehrwertige Alkohole und deren Derivate, die sämtlich an der Oberfläche der Kunstfaser haftbar sein müssen. Eine Faser, deren antistatische Eigenschaft durch eine solche Methode verbessert worden ist, hat eine schlechte Haltbarkeit, und wenn ein Produkt aus solcher Faser im Haus dreimal gewaschen worden ist, verliert sie vollständig ihre antistatischen Eigenschaften. Ferner werden Stoffe, die aus einer Faser gemacht worden sind, deren antistatische Eigenschaft durch ein kationi-

ches antistatisches Verarbeitungsmittel verbessert worden ist, beim Waschen fleckig.

Diese Fasern besitzen keine Reaktionsgruppen, die mit der anhaftenden Verbindung reagieren. Infolgedessen vermischen sich diese Verbindungen lediglich und bluten in Gegenwart von Wasser oder einem Lösungsmittel leicht aus. Tatsächlich sind viele Verfahren unter Benutzung von Nachbehandlungsmethoden vorgeschlagen worden. Keines der Produkte solcher Verfahren besitzt jedoch eine ausgezeichnete Waschfestigkeit und Wetterfestigkeit. Außerdem sind viele solche Produkte hinsichtlich ihres Griffes merklich verschlechtert.

Vorgesehen wurde auch eine Methode der Pfropfpolymerisation von Acrylsäure, Styrol und Glycidylmethacrylat zu einer Kunstfaser und deren Umwandlung in ein Alkalisalz, insbesondere das Natrium- und Kaliumsalz. Bei dieser Methode haben jedoch nur Natrium und Kalium antistatische Eigenschaften, während Calcium- und Magnesiumsalze keine antistatische Eigenschaften entwickeln können. Im praktischen Gebrauch sind jedoch im gewöhnlichen Waschwasser Calcium, Magnesium und Eisen vorhanden, und da Calcium und Magnesium leicht dem Ionenaustausch mit Natrium- und Kaliumsalzen unterliegen, verschwindet der antistatische Effekt, wenn ein Erzeugnis aus solchen Fasern zwei- oder dreimal gewaschen wird.

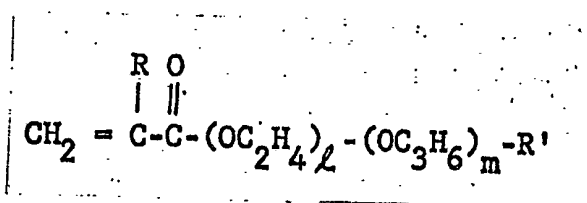
Da ferner eine Pfropfpolymerfaser im allgemeinen den Mangel einer merklichen Erniedrigung der Färbbarkeit und des Young-

Moduls hat, wenn einer solchen Faser ausgezeichnete antistatische Eigenschaften erteilt werden sollen, so müssen physikalische Eigenschaften geopfert werden, und solche Fasern haben keinen praktischen Wert.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, diese üblichen Mängel zu beheben und eine Kunstfaserstruktur mit antistatischen, schmutzabweisenden und wasserabsorbierenden Eigenschaften zu schaffen, die auch eine praktische Haltbarkeit besitzt.

Zu diesem Zweck wird gemäß der Erfindung eine Art von Bearbeitungsmitteln, die unter den folgenden Spezies (A), (B) und (C) ausgewählt ist, an einer Kunstfaserstruktur angehaftet und die behaftete Faserstruktur in Gegenwart von Feuchtigkeit warm behandelt.

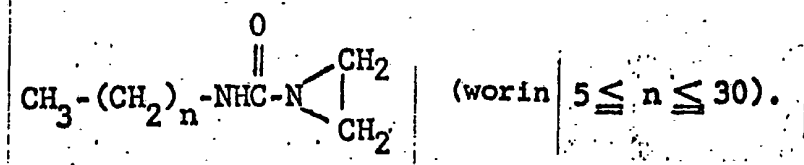
- (A) ist ein von quaternären Stickstoffverbindungen freies Monomer mit mindestens zwei Acrylgruppen und/oder Methacrylgruppen an beiden Enden, wobei ein Ende oder eine Seitenkette der Hauptkette hauptsächlich aus einem Polyalkylenoxydsegment besteht.
- (B) ist ein Polymer einer der in der allgemeinen Formel wiedergegebenen Verbindung mit einem polymerisierbaren Monomer und/oder einer Divinylverbindung.



(hierin hat R die Bedeutung von H oder CH<sub>3</sub>, R' von Cl oder Br, I, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, SCH<sub>3</sub> oder SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und  $0 \leq m \leq 10$  und  $10 \leq l$ ).

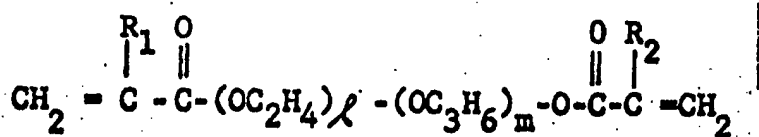
(C) ist eine Mischung einer Verbindung mit einer polymerisierbaren Vinylgruppe am einen Ende oder als Seitenkette eines Polyalkylenglycols, dessen Polyalkylenoxydsegment ein Molekulargewicht von 400 bis 10 000 besitzt, und eines Vinylmonomers mit mindestens zwei Vinylgruppen.

Es ist auch möglich, die Wirkung gemäß der Erfindung zu erzielen, indem man entweder (D) oder (E) zusätzlich zu den Behandlungsmitteln (A), (B) oder (C) zum Anhaften an der Faserstruktur bringt und die behaftete Faserstruktur in Gegenwart von Feuchtigkeit warm behandelt. Das Mittel (D) ist ein kationisches antistatisches Mittel, und (E) ist ein Äthylenharnstoffderivat gemäß der allgemeinen Formel

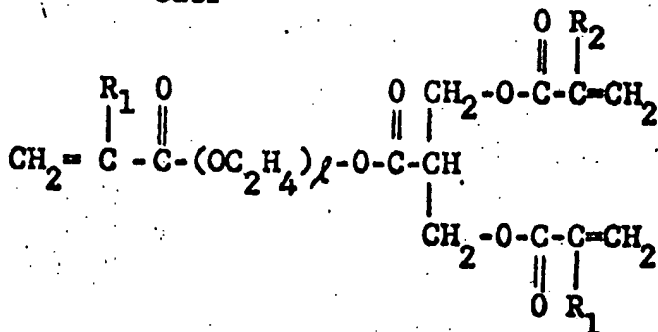


Bei einer Kunstfaserstruktur mit haltbaren antistatischen, schmutzabweisenden und wasserabsorbierenden Eigenschaften, wie sie nach dem vorstehenden Verfahren der Erfindung hergestellt ist, ist die Oberfläche einer Kunstfaser, wie eines Polyamids, Polyesters, Polyacrylnitrils oder Polyolefins, von einem Polymerfilm des Behandlungsmittels in einer Dicke von 0,01 bis 10  $\mu$ , vorzugsweise 0,1 bis 3  $\mu$ , bedeckt. Solche antistatischen Kunstfaserstrukturen nach der Erfindung haben überraschend haltbare antistatische Eigenschaften und gleichzeitig schmutzabweisende und wasserabsorbierende Eigenschaften.

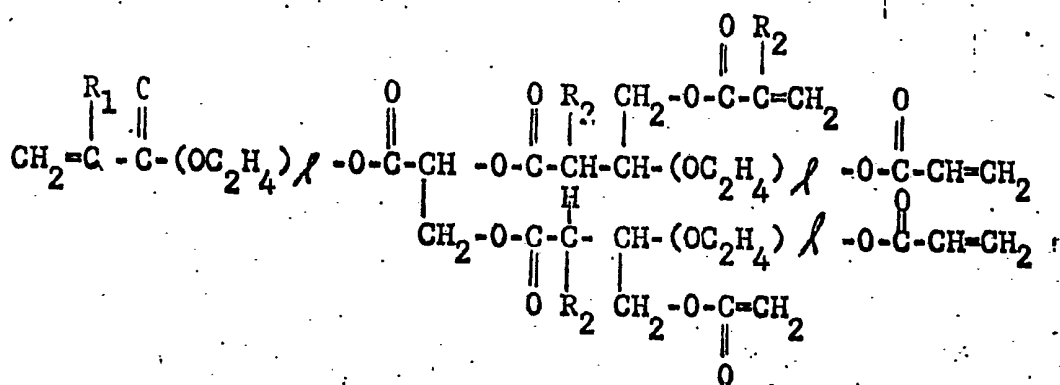
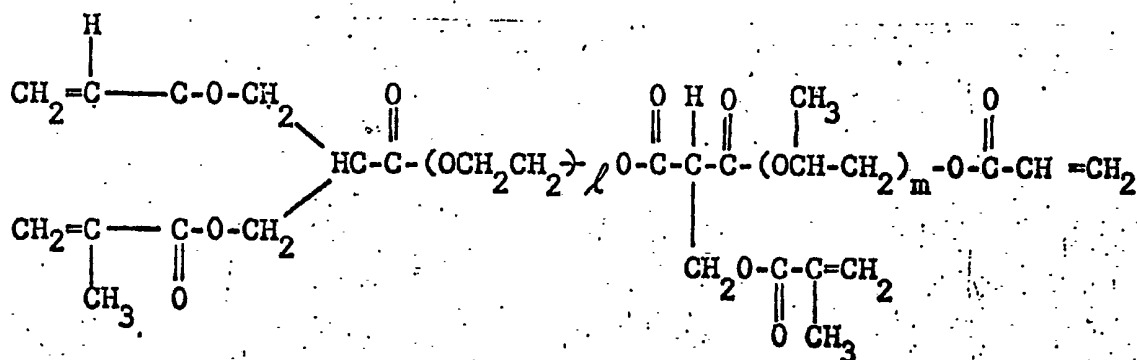
Das bei der Erfindung benutzte Behandlungsmittel (A) ist ein Vinylmonomer eines Polyalkylenglycols mit mindestens zwei Acryl- und/oder Methacrylgruppen in einem Molekül, entsprechend beispielsweise den folgenden allgemeinen Formeln:



oder



Unter solchen Behandlungsmitteln (A) sind beispielsweise zu erwähnen Polyäthylenglycoldimethacrylat, Polyäthylenglycol-diacrylat, Polyäthylenglycoltriacrylat, Di- oder Trimethacrylat von Blockpolyalkylenglycol von Polyäthylenoxid und Polypropylenoxid und Acrylat und Methacrylatderivate von Polyalkylenoxid, entsprechend den folgenden allgemeinen Formeln:





(hierin haben  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $\ell$  und  $m$  die obigen Bedeutungen.)

Behandlungsmittel (B) ist ein Mischpolymer von Typus von Methoxypolyäthylenglycolacrylat, Äthoxypolyäthylenglycolacrylat, Äthoxypolyäthylenglycolmethacrylat, chloriertem Polyäthylenglycolmethacrylat, chloriertem Polyäthylenglycolacrylat, Methylsulfidpolyäthylenglycolmethacrylat, Methoxypolypropylenglycolpolyäthylenglycolacrylat und Methoxypolypropylenglycolpolyäthylenglycolmethacrylat. Solche Verbindungen entwickeln einen ausgezeichneten antistatischen Effekt, wenn  $\ell$  in der allgemeinen Formel mindestens 10, vorzugsweise mindestens 20, ist. Wenn  $\ell$  unter 10 liegt, entwickelt sich kein ausreichender antistatischer Effekt, und wenn  $m$  oberhalb 10 liegt, ist die Synthese der Verbindung schwierig und die Verbindung kann nicht produziert werden.

Das polymerisierbare Monomer oder die Divinylverbindung ist ein anderer Bestandteil. Beispiele hierfür sind Acrylnitril, Acrylsäure, Methylacrylat, Äthylacrylat, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Acrylamid, Natriumallylsulfonat und Natriumstyrolsulfonat als polymerisierbares Monomer, und Beispiele für die Divinylverbindung sind Äthylenglycoldiacrylat, Äthylenglycoldimethacrylat und Polyäthylenglycoldiacrylat.

Das Behandlungsmittel (B) ist ein binäres oder ternäres Polymer, das man nach bekannten Methoden wässriger Redoxpolymerisierung durch Mischpolymerisierung der durch die obige allgemeine Formel erläuterten Verbindung und eines oder beider der anderen

Bestandteile erhält. Gleichzeitig ist eine Mischpolymerverbindung, die mit 10 bis 40 Gew.-% Acrylnitril als polymerisierbare Monovinylverbindung mischpolymerisiert worden ist, besonders ausgezeichnet hinsichtlich ihrer antistatischen Eigenschaften. Wenn der Grad der Mischpolymerisation unter 10 % liegt, ist der erhaltene Effekt unzureichend. Wenn er 40 % überschreitet, wird die Teilchengröße des Mischpolymers groß und die antistatischen Eigenschaften und deren Dauerhaftigkeit werden schlecht.

Beim Gegenstand der Erfindung wird das ein solches Mischpolymer enthaltende Behandlungsmittel als disperse Flüssigkeit oder Lösung von Wasser oder einem organischen Lösungsmittel zubereitet, die zum Anhaften an der Kunstfaserstruktur gebracht wird. Die behaftete Struktur wird dann in Gegenwart von Feuchtigkeit warm behandelt. Wenn Baumwolle oder regenerierte Cellulosefaser mit der Kunstfaserstruktur vermischt wird, so erhält man ausgezeichnete antistatische Eigenschaften, selbst wenn die Haftstruktur einer trocknen Warmbehandlung unterzogen wird. Wenn jedoch die Haftstruktur zu 100 % aus Kunstfaser besteht, ist es notwendig, sie einer feuchten Warmbehandlung zu unterziehen.

Das bei der Erfindung benutzte Behandlungsmittel (C) erhält man durch Vermischung einer Polyalkylenglycolmonovinylverbindung mit einem Monomer der Vinylreihe, das mindestens zwei Vinylgruppen besitzt, also eine polyfunktionelle Vinylverbindung ist. Die hier in Betracht gezogene Polyalkylen-

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n - \text{O} - \overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} - \overset{\overset{\text{R}_2}{\mid}}{\text{CH}} - \text{CH} - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m - \text{OR}_1 \\ \mid \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \mid \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \mid \\ \text{R}_2 \end{array}$$

Die Polyalkylenglycolmonovinylverbindung ist jedoch nicht durch die vorstehende Angabe beschränkt.

- 11 -

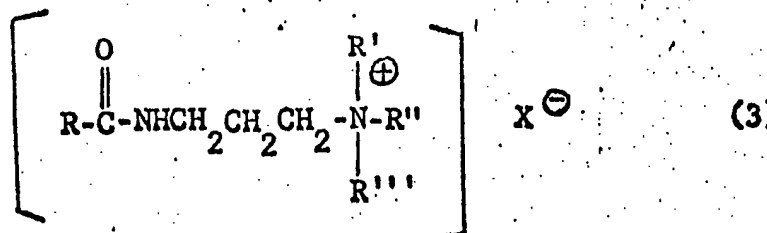
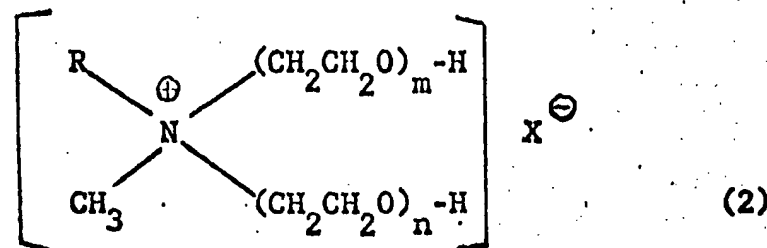
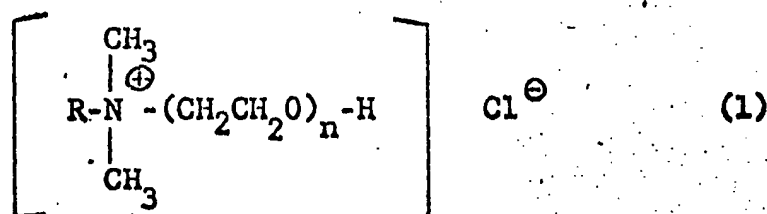
gestrebte Effekt nicht ausreichend entwickelt werden kann, und bei Überschreitung von 10 000 die Synthese der Verbindung so schwierig wird, daß sie unpraktisch ist.

Was die polyfunktionelle Vinylverbindung betrifft, so sind solche Verbindungen der Diacrylat- und Triacrylatreihen zu nennen, wie sie oben erwähnt wurden, jedoch ist die Erfindung nicht hierauf beschränkt.

Das Behandlungsmittel (C) wird erhalten, indem man die oben erläuterte Monovinylverbindung mit der polyfunktionellen Vinylverbindung vermischt, das erhaltene Gemisch in eine dispergierte Flüssigkeit oder Lösung von Wasser oder einem organischen Lösungsmittel überführt, die Flüssigkeit oder Lösung zur Anhaftung an der Kunstfaserstruktur bringt und dann die behaftete Struktur mit Dampf behandelt. Was das Mischungsverhältnis dieser Verbindungen betrifft, so wird der Effekt nach der Erfindung bemerkenswert, wenn die polyfunktionelle Vinylverbindung in einer Menge von 3,0 bis 50,0 Gew.-%, vorzugsweise 5,0 bis 40,0 Gew.-%, bezogen auf den festen Anteil der Monovinylverbindung, vorliegt.

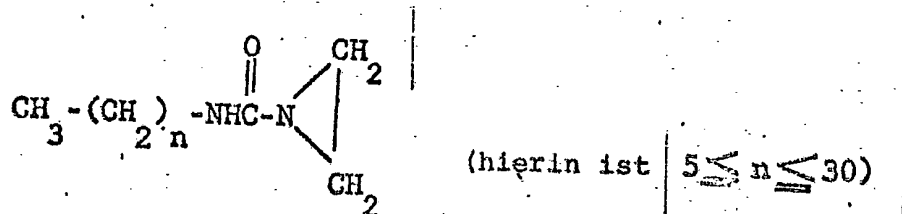
Wie oben erwähnt, kann bei der Verbindung entweder ein kationisches antistatisches Mittel (D) oder der Alkyläthylenharnstoff und dessen Derivat (E) zusätzlich zu dem Behandlungsmittel (A), (B) oder (C) benutzt werden. Das kationische antistatische Mittel, wie es hier in Betracht gezogen ist, besteht beispielsweise aus einer Verbindung mit einem Poly-

$\beta$ -methacryloxyäthyldiäthylmethyllammonium-methoxysulfat als Hauptbestandteil und als Verbindung der quaternären Ammoniumsalzreihe, einem Aryltrimethylammoniumsalz, Dialkyldimethylammoniumsalz, Alkyltributylammoniumsalz und Alkyldimethylbenzylammoniumsalz, Alkylpyridiniumsalz, Alkylmorpholiniumsalz, Alkylimidazoliniumsalz und Verbindungen, die durch die folgenden allgemeinen Formeln wiedergegeben werden:



(hierin können R, R', R'' und R''' gleich oder verschieden sein und die Bedeutung von H oder einer niederen Alkylgruppe haben, X steht für ein Halogen, m und n können gleich oder verschieden sein und  $5 \leq n \leq 30$  und  $5 \leq m \leq 30$ ).

Der vorstehend erwähnte Alkyläthylenharnstoff und dessen Derivate werden durch die folgende allgemeine Formel wiedergegeben, wobei ein gesättigter Alkyläthylenharnstoff vorzugsweise 4 bis 19 Kohlenstoffatome hat. Octadecyläthylenharnstoff ist am wirksamsten.



Gemäß der Erfindung wird eine Verbindung (D) oder (E), wie sie oben erläutert wurde, mit einem der Behandlungsmittel (A) bis (C) vereinigt und vermischt, wobei die Mischung eine organische Lösung, dispergierte wässrige Flüssigkeit oder Lösung darstellt, und darauf wird diese Lösung bzw. Flüssigkeit zur Anhaftung an der Kunstfaserstruktur gebracht und diese dann mit Dampf warm behandelt. Hierbei ist es zweckmäßig, daß die anhaftende Menge einer Mischlösung solcher Verbindungen 0,03 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,03 bis 7 Gew.-%, berechnet als Feststoff und bezogen auf das Fasergewicht, beträgt. Für den gemäß der Erfindung benutzten Behandlungsdampf ist kein besonderes Gerät erforderlich, sondern ein bisher in einer Färberei benutzter Apparat kann benutzt werden; die behaftete Kunstfaserstruktur läßt sich entweder kontinuierlich oder in Einzelbeschickungen weiterverarbeiten. Abgesehen von einem besonderen Fall ist jedoch eine trockene Wärmebehandlung nicht zu bevorzugen, weil dadurch der ange-

strebt Effekt der Erfindung gewöhnlich nicht erzielt werden kann. Bei Beobachtung unter dem Mikroskop bildet ein der Behandlung mit Dampf unterzogenes Produkt einen gleichförmigen und glatten Film, während bei einer trocknen Warmbehandlung eine beträchtliche Unebenheit und örtliche Filmbildung zu beobachten ist.

Wenn man versucht, die Bildung eines guten Filmes durch Behandlung mit Dampf zu erreichen, ist dies durchführbar, wenn die Atmosphäre etwa 80 bis 100 % Dampf enthält. Die Bedingungen für die Dampfbehandlung sind nicht besonders eingeschränkt, jedoch bevorzugt man wegen der Kosten eine 60 bis 900 Sekunden dauernde Behandlung bei 80 bis 150°C. Auch erzielt man einen nahezu vollständigen Effekt gemäß der Erfindung durch Behandlung in erhitztem Dampf eines organischen Lösungsmittels ohne Auflösung einer Polyalkylenglycolmonovinylverbindung.

Bei der vorerwähnten Warmpolymerisation der Erfindung kann ferner gleichzeitig ein Polymerisierinitiator, wie Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Benzoylperoxid und Azobisisobutylnitril, verwendet werden. Durch Wahl der Art eines solchen Polymerisierinitiators kann man eine Überziehung unter gewünschten und ausgewählten Bedingungen durchführen. Insbesondere bei Benutzung eines Redoxpolymerisierinitiators ist es möglich, einen Film bei einer tieferen Temperatur zu erhalten, der dem Ziel der Erfindung entspricht. Um einen Polymerfilm nach der Erfindung auf einem hydrophoben Stoff in der später noch zu erläuternden Behandlungsflüssigkeit zu bilden, ist es notwendig, einen hydrophoben Polymerisierinitiator zu benutzen. Mit einem

hydrophilen Polymerisierinitiator ist es nicht möglich, einer hydrophoben Faser den Effekt nach der Erfindung zu erteilen.

Weiterhin ist es nach der Erfindung möglich, die Brauchbarkeit der Behandlungsflüssigkeit dauernd aufrechtzuerhalten und die Behandlung nach der Erfindung über einen langen Zeitraum fortzusetzen, indem man zwangsweise Sauerstoff oder Luft in eine Behandlungsflüssigkeit einführt, die Monomere der Vinylreihe mit (A) und (C) enthält. Bisher hat man eine lange Gebrauchsdauer der Behandlungsflüssigkeit bei solcher Bearbeitungsbehandlung mit einem Harz der Vinylreihe als ein Problem angesehen. Um die Gebrauchsdauer zu verlängern, hat man entweder einen Polymerisierinitiator mit der Behandlungsflüssigkeit vermischt oder das Reaktionssystem auf einer niedrigen Temperatur gehalten. Solche Methoden haben jedoch den Mangel, daß sie Verfärbungserscheinungen oder eine übermäßige Verlängerung der Polymerisierzeit mit sich bringen.

Bei dem Verfahren der Erfindung ist dieser übliche Mangel ausgeschaltet. Man behandelt die Kunstfaserstruktur kontinuierlich, während man Sauerstoff mit einem Fließverhältnis von mindestens  $2,1 \text{ cm}^3/\text{l} \cdot \text{min.}$  in die Behandlungsflüssigkeit einbläst, die das Monomer der Vinylreihe und den Polymerisierinitiator enthält. Bei dieser Gelegenheit kann die Temperatur der Behandlungsflüssigkeit entsprechend angehoben werden, und vom Gesichtspunkt der Zersetzung des Polymerisierinitiators und Bildung eines Polymerfilmes, ist eine Temperatur im Bereich von 0 bis  $60^\circ\text{C}$  zweckmäßig. Nach experimenteller Untersuchung



der Sauerstoffmenge wird ein kontinuierliches Einblasen im Verhältnis von mindestens  $2,1 \text{ cm}^3/\text{l} \cdot \text{min}$  bei  $20^\circ\text{C}$  ausreichen. Wenn man Luft in einem Verhältnis von mindestens  $10 \text{ cm}^3/\text{l} \cdot \text{min}$ . benutzt, kann die Behandlungsflüssigkeit ausreichend lange behalten werden, ohne daß Polymerisation eingeleitet wird. Dementsprechend wird eine solche Sauerstoffmenge durch die in der Faserstruktur enthaltene Luft ausreichend aufrechterhalten, während die Struktur kontinuierlich behandelt wird. Es ist deshalb nicht notwendig, weiteren Sauerstoff einzublasen, während die Faserstruktur kontinuierlich behandelt wird. Was aber notwendig ist, ist eine Gelierung der Behandlungsflüssigkeit zu verhindern, und zu diesem Zweck ist es bei Zufuhr einer Sauerstoffmenge von mindestens  $2,1 \text{ cm}^3/\text{l} \cdot \text{min}$  möglich, die Gebrauchsdauer der Behandlungsflüssigkeit aufrechtzuerhalten. Falls die Behandlungsflüssigkeit nach der Erfindung unbedingt bei einer hohen Temperatur benutzt werden muß, wie bei Benutzung zur Färbung, sind beispielsweise Zersetzung und Verschwinden des Polymerisierinitiators unvermeidlich. Durch entsprechende Zugabe und Ergänzung des Initiators ist es daher möglich, die Faserstruktur ohne Behinderung zu behandeln.

Da es also bei Benutzung des Verfahrens der Erfindung möglich ist, die Behandlungsflüssigkeit dauernd zu stabilisieren, ohne daß sie durch die Temperatur angegriffen wird, ergibt sich keine Veränderung im Verlauf der Zeit. Es wird möglich, eine gute Harzverarbeitung durchzuführen, und infolgedessen wird die Qualität des Produktes stabilisiert. Außerdem wird die

Behandlung betriebsmäßig sehr vorteilhaft.

Was die Methode betrifft, um eine solche Behandlungsflüssigkeit an der Faserstruktur gemäß der Erfindung zum Anhaften zu bringen, so läßt sich dies mit jeder Eintauchmethode, Klotzmethode, Überziehmethode oder Sprühmethode erreichen, soweit die Möglichkeit zum Bedecken der Faserstruktur gegeben ist.

Eine Kunstfaserstruktur, wie sie bei der Erfindung benutzt wird, enthält eine Kunstfaser, wie Polyamid, Polyester, Polyacrylnitril, Polyolefin und Polyurethan sowie solche Fasern, deren Eigenschaften modifiziert worden sind, und die Struktur umfaßt gewirkte und gewebte Stoffe, Faservliese, Fäden, Garne, Werg und Filme aus sogenannten Kunstfasern oder Naturfasern, und Fasern aus den Cellulosereihen, sowie Mischfasern und Mischspinnfasern daraus. Die Struktur ist jedoch nicht durch die Herstellungsmethoden dieser Fasern, ihre Bestandteile und Formanordnung, begrenzt.

Die Polyesterfaser erhält man durch freie Vereinigung einer aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacisäure und Adipinsäure, sowie eine aromatische Dicarbonsäure, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und Diphensäure mit Äthylenglycol, Butylenglycol und Kondensieren der erhaltenen Mischung, sowie eine Faser, die aus einem anderen Polyester enthaltenden Polyesterpolymer besteht.

Die Polyamidfaser wird durch Kondensationspolymerisierung einer aliphatischen Dicarbonsäure, wie Adipinsäure oder Sebacinsäure, einer aromatischen Dicarbonsäure, wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und Diphensäure und einer Dicarbonsäure mit einem aliphatischen Ring oder heterogenen Ring, wie 1,2-Cyclobutandicarbonsäure oder 2,6-Dicarboxypyridin, einem aliphatischen Diamin, wie Hexamethyldiamin, einem aromatischen Diamin, wie p-Xylyldiamin und m-Xylyldiamin, Lactamen, wie  $\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}$  ( $n=3,4,6,8,10,11$ ) und Aminocarbonsäure erhalten.

Dieses Polyacrylnitril ist ein Homopolymer oder Copolymer von Acrylnitril. Methylmethacrylat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Styrol, Natriumstyrolsulfonat und Natriumallylsulfonat können als andere Grundbestandteile des Mischpolymers genannt werden. Diese können allein benutzt oder zumindest zu zweit vermischt und polymerisiert werden.

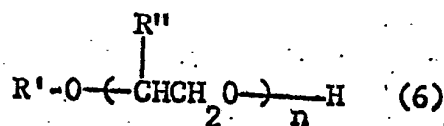
Die Polyolefinfaser ist eine aus Äthylen und Propylen erhaltene Faser.

Weiterhin gilt für die Kunstfasern, deren Eigenschaften modifiziert worden sind, das folgende. Eine Polyesterfaser, deren Beschaffenheit modifiziert worden ist, ist beispielsweise ein Polyester, der durch Vermischen mit dem synthetischen hohen Polymer der Polyesterreihe erhalten worden ist; die Verbindungen werden durch folgende allgemeine Formel einzeln oder in

geeigneter Kombination wiedergegeben:



Hierin bedeutet R eine Alkylgruppe mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ar einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder Phenolkern, X eine Adipinsäuregruppe oder deren Salz, W bedeutet  $\text{---}(\text{CH}_2\text{---})_n$  oder  $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O---})_n$ , wobei  $n = 2$  bis 16 ist.



Hierin bedeutet R' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, R'' Wasserstoff oder  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , auch können diese Substituenten in einem Molekül vorhanden sein, das mischpolymerisiert wird,  $N = 2$  bis 500, oder eine gestaltete Struktur der Polyesterreihe kann ein Blockpolyätheramid mit 15 bis 85 % eines Polyalkylenäthersegments in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, berechnet auf dieses Polyalkylenäthersegment, enthalten.

Die bei Benutzung einer solchen Faser, deren Beschaffenheit modifiziert worden ist, erhaltenen Effekte bestehen in einer antistatischen Eigenschaften äquivalent derjenigen von Baumwolle; die Faser ist ausgezeichnet in ihren schmutzabstoßenden und wasserabsorbierenden Eigenschaften, die elektrostatische

Hemmung eines aus solcher Faser gebildeten Stoffes ist ebenso beseitigt, wie die fehlende Aufnahme der Transpiration und das Grauwerden des Faserproduktes während des Waschens; alle solche Mängel haften einem Gewebe an, das aus einem solchen eleophilen Polymer, wie Polyesterfaser, gefertigt ist.

Was die Polyamidfaser, deren Beschaffenheit modifiziert worden ist, betrifft, umfaßt sie beispielsweise Blockpolyätheramid, d.h. ein Blockmischpolymer, bestehend aus einem Polyäthersegment, dessen Gehalt 15 bis 85 Gew.-% ausmacht, gebunden in Form einer geraden Kette an ein Polyamidsegment. Ein solches Blockpolyätheramid wird hergestellt, indem man ein Monomer unter Bildung eines Polyamides, z.B. Lactame,  $\omega$ -Aminosäure oder ein Diamin und eine Dicarbonsäure in Gegenwart eines Polyäthers mit einer endständigen Aminogruppe oder eines organischen Salzes derselben in Lösung oder geschmolzenem Zustande polykondensiert, wobei der Polyäther eine Aminogruppe, eine Carboxylgruppe oder eine Aminogruppe und eine Carboxylgruppe an seinem Ende aufweist und das Polyamid eine Carboxylgruppe, eine Aminogruppe oder eine Carboxylgruppe und eine Aminogruppe an ihrem Ende besitzt.

Das Polyamid, dessen Beschaffenheit z.B. nach der Erfindung modifiziert worden ist, besteht aus diesem Blockpolyätheramid oder einem Gemisch des Polyätheramids und Polyamids, das praktisch eine antistatische Eigenschaft an sich besitzt und so gebildet ist, daß der Endgehalt an dem Polyäthersegment 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 10 %, betragen kann.

Wie oben erwähnt, erhält man die Kunstfaser, deren Beschaffenheit nach der Erfindung modifiziert worden ist, nicht durch Pfropfpolymerisation. Infolgedessen ist es überflüssig, dem Polymerisierzentrum Aktivität zu erteilen. Ferner hat die Faser an sich antistatische Eigenschaften. Die Erfindung erreicht ferner, daß das Behandlungsmittel der Kunstfaser anhaftet, deren Beschaffenheit modifiziert worden ist, und man erwärmt die behafteten Fasern in Gegenwart von Feuchtigkeit, vorzugsweise in Wasserdampf oder organischen Lösungsmitteldampf.

Die so erhaltene Faser kann einen weiteren ausgezeichneten Effekt gemäß der Erfindung entwickeln, und zwar auf Grund des synergistischen Effektes der antistatischen Eigenschaft der Faser an sich und der Polymerschicht aus dem Behandlungsmittel.

Man kann das Verfahren der Erfindung auf einen gewirkten oder gewebten Stoff aus der Kunstfaser mit einer Faserdichte von weniger als  $0,5 \text{ g/cm}^3$  anwenden, und der erhaltene Textilstoff hat eine ausgezeichnete Haltbarkeit. Das Behandlungsmittel (A), (B) oder (C) wird zum Anhaften gebracht und darauf polymerisiert.

Die Faserdichte, wie sie bei der Erfindung angegeben ist, erhält man durch Multiplikation der Dicke des Stoffes, gemessen unter einer Last von  $3 \text{ g/cm}^3$  mit der Flächengröße des Stoffes, um das Stoffvolumen zu berechnen, und Division des Stoffgewichtes durch dieses Volumen.

Die auf diese Weise berechnete Dichte von Taft oder Körper beträgt etwa  $0,7$  bis  $1,1 \text{ g/cm}^3$ , was verhältnismäßig hoch ist. Wenn jedoch der gewebte oder gewirkte Stoff aus einem Mischgarn, bestehend aus der Kunstfaser und einer verhältnismäßig sperrigen Faser, wie Rayon oder Baumwolle, gefertigt wird, ist es möglich, die Dichte auf etwa  $0,1$  bis  $0,4 \text{ g/cm}^3$  zu senken. Wenn ein solcher gewebter oder gewirkter Stoff mit einer Dichte von weniger als  $0,5 \text{ g/cm}^3$  mit dem Behandlungsmittel behandelt wird, wie dies nachstehend insbesondere im Beispiel 6 näher erläutert wird, erhält man ausgezeichnete antistatische Eigenschaften, die man bei Benutzung anderer allgemeiner antistatischer Mittel nicht erreichen kann. Der so erhaltene gewirkte oder gewebte Stoff niedriger Dichte zeichnet sich bemerkenswert hinsichtlich Waschfestigkeit aus und verträgt 50-maliges Waschen unter Benutzung einer genormten elektrischen Hauswaschmaschine. Wegen der geringen Dichte eines gewirkten oder gewebten Stoffes und der Tatsache, daß auf jedem Einfaden ein Film gebildet wurde, ist auch der Griff des Stoffes in der Hand nicht härter geworden. Man erhält ein sehr gutes Erzeugnis mit ausgezeichneter Haltbarkeit. Da das Behandlungsmittel ausgezeichnete hydrophile Eigenschaften hat, besitzt das Erzeugnis gleichzeitig ausgezeichnete wasserabsorbierende und schmutzabweisende Eigenschaften, was sehr wichtig ist für die Aufbringung des Produktes der Erfindung auf Hemden oder Sportkleidung.

Wenn man nach der Erfindung eine hydrophobe Faser mit Methoden, wie sie oben erwähnt wurden, behandelt, ist es schwierig, der

hydrophoben Faser den Effekt der Erfindung zu erteilen. Jedes der nach der Erfindung benutzten Behandlungsmittel ist ein hydrophiles Monomer oder Polymer, und es ist im allgemeinen sehr schwierig, ein hydrophiles Monomer auf der Oberfläche einer hydrophoben Faser zu polymerisieren. Dies beruht darauf, daß es schwierig ist, die Behandlungsflüssigkeit und das Bearbeitungsmittel wegen der Eigenschaften einer solchen Faser zum Anhaften an der Oberfläche einer hydrophoben Faser zu bringen. Wenn man ein Produkt in einem flexiblen Wirkstoff, einem Sweater oder Frauenwirkware, die durch direktes Wirken der Fäden oder des Garnes erhalten worden ist, weiterverarbeitet, so ist der Klotzprozeß mit Dampfmethode technisch schwierig. Infolgedessen ist nach der Erfindung eine Methode entwickelt worden, die wirksam eine Polymerisierung auf der Oberfläche einer hydrophoben Faser in einer Lösung durchzuführen gestattet. Besonders wird bei Behandlung einer hydrophoben Faserstruktur in einer Behandlungsflüssigkeit, die hauptsächlich aus dem Behandlungsmittel (A) nach der Erfindung besteht, diese Flüssigkeit veranlaßt, an der Oberfläche der Struktur anzuhängen und dort zu polymerisieren, wobei man ein disperses System eines hydrophoben Polymerisationsinitiators benutzt. Gleichzeitig wird die Temperatur des Behandlungsbades soweit erforderlich erhöht, um die Polymerisation auszulösen.

Der bei der Erfindung benutzte Polymerisationsinitiator ist besonders wichtig. Ein praktisch wasserunlöslicher hydrophober Polymerisierinitiator, z.B. feine Teilchen eines wasserunlöslichen Polymerisierinitiators, wie Benzoylperoxyd,



Acetylperoxyd, t-Butylhydroperoxyd, Peroxycarbamate, 2,2'-Azobisisobutyronitril und Tetramethylthiuramdisulfid, bzw. diese stabilisierten Initiatoren, vermischt mit beispielsweise Magnesiumsulfat, werden benutzt. Mit einem wasserlöslichen Initiator, wie Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat und Wasserstoffperoxyd ist bei der Erfindung keine ausreichende Polymerisation durch Eintauchen in ein solches wässriges Lösungssystem gegenüber der Erfindung erreicht.

Nach der Erfindung werden disperse Teilchen eines hydrophoben Initiators auf der Oberfläche einer hydrophoben Faser in Wasser adsorbiert, und das in Wasser aufgelöste Vinylmonomer wird nur auf der Faser polymerisiert. Auch ist es möglich, eine Polymerisation bei niedriger Temperatur durch Einführung eines Polymers von Redox Typ als Initiator durchzuführen.

Ferner ist das Verfahren der Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in einem Reaktionssystem vor sich geht, worin Sauerstoff gleichzeitig vorhanden ist. Demgemäß kann ein Monomer, das ein quaternäres Stickstoffatom enthält, nicht in einem solchen Verfahren der Erfindung polymerisiert werden. Wenn dagegen das Fasermaterial aus Baumwolle, Hanf, einer Faser der Polyvinylalkoholreihe oder Polyamid besteht, tritt keine Absorption eines hydrophoben Polymerisierinitiators auf der Materialoberfläche ein, weil das Material an sich hydrophil ist; der Effekt der Erfindung tritt also nicht auf.

Nachstehend werden Methoden zur Messung der antistatischen

Eigenschaften, wasserabsorbierenden Eigenschaften und anhaftenden Mengen erläutert, wie sie in den Beispielen angegeben werden.

Eine gemäß der Erfindung behandelte Probe wird 5 Stunden in einer kontrollierten Kammer von 20°C und relativer Luftfeuchtigkeit von 65 % stehengelassen. Darauf wird die anhaftende Menge gemessen. Ferner wird die Probe 15 Stunden bei 20°C und relativer Feuchtigkeit von 40 % stehengelassen. Darauf wird das Maß der statischen Elektrizität gemessen.

1.) Maß der statischen Elektrizität (V)

Meßmaschine: Statischer Drehtester (hergestellt von Koa Shokai, Japan)

Endgewebe der Reibung: Baumwollstoff von Garnzahl 50 Breite.

Meßbedingungen: 20  $\pm$  1°C, Feuchtigkeit 40  $\pm$  1 %.

Das Maß der statischen Elektrizität (V) wird als Mittel von fünf Messungen angegeben.

2.) Haltbarkeit:

Waschmaschine: Elektrische Waschmaschine, hergestellt von Tokyo Shibaura Elektri Co., Ltd.

Waschmittel: "Zabu", ein Reinigungsmittel, hergestellt von Kao Soap Co., Ltd.

Benutzte Konzentration: 0,2 Gew.-%,

Waschbedingungen: 40°C und 10 Minuten.

Nachdem eine Probe einer solchen Waschung unterzogen ist, wird sie wie folgt getrocknet:

Trockner: Haushaltstrockner, hergestellt von Osaka Gas Co., Ltd.

Trocknungsbedingungen: 70° und 10 Minuten.

Die vorstehenden Angaben beziehen sich auf eine einzige Waschung. Eine zehn solchen Waschungen unterzogene Probe wird als "Probe nach dem Waschen" bezeichnet. Es versteht sich, daß die einer solchen Behandlung unterzogenen Probe in der Kontrollkammer bei der genannten Temperatur und Feuchtigkeit stehengelassen und darauf gemessen wird. Eine mit einer Zeit 0 gewaschene Probe ist eine solche vor der vorstehenden Waschbehandlung.

### 3.) Anhaftende Menge:

Dies ergibt sich aus der Prozentdifferenz zwischen dem Gewicht einer Probe vor und nach der Behandlung, bezogen auf das Gewicht der Probe vor der Behandlung.

$$\text{Verhältnis der Anhaftung} \quad \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

(Menge in Prozent = )

Hierin ist  $W_0$ : Gewicht der Probe vor der Behandlung,  
 $W$ : Gewicht der Probe nach der Behandlung.

In den folgenden Beispielen wird der Ausdruck "Verlustverhältnis" benutzt. Dieses wird nach der Meßmethode für das Anhaftungsverhältnis gemessen. Das Verlustverhältnis ist der Prozentsatz des Materials, das nach dem Waschen

abfällt oder entfernt wird, bezogen auf die anhaftende Menge der Probe vor dem Waschen oder gewaschen zur Zeit 0.

4.) Wasserabsorptionseigenschaft:

Ein Tropfen Wasser ( $0,04 \text{ cm}^3$ /Tropfen wird auf eine Probe aus einer Stellung 5 cm hoch fallengelassen und die Zeit gemessen, bis der Tropfen vollständig absorbiert worden ist. Je geringer die Zeit, desto besser ist die wasserabsorbierende Beschaffenheit.

Nachstehend werden verschiedene Gesichtspunkte der Erfindung, insbesondere unter Bezugnahme auf Beispiele, erläutert.

Beispiel 1

Ein Polyäthylenterephthalatgarn von 250 Denier und 84 Fäden wurde falsch gezwirnt, zu einem Stoff verwebt und der Stoff einer verzögerten Beuchung oder Reinigung nach üblichen Methoden unterzogen. Darauf wurde er getrocknet und solchen Behandlungen gemäß der Erfindung unterzogen, wie sie mit m1 bis m5 angegeben sind. Die anhaftende Menge und das Maß der statischen Elektrizität dieser Stoffe befinden sich in Tabelle 1.

Die Zusammensetzung der Behandlungsflüssigkeit und die Behandlungsbedingungen der polymerisierbaren Verbindung waren wie folgt:

Probe m1: Eine wässrige Lösung mit 3 Gew.-% Polyäthylenglycoldimethacrylat, dessen Polyoxyäthylensegment ein Molekulargewicht von 500 hatte, wurde mit 0,3 Gew.-% Ammoniumpersulfat als Polymerisationsinitiator versetzt (APS).

Probe m2: Eine wässrige Lösung von Polyäthylenglycoldimethacrylat von 3 Gew.-%, dessen Polyoxyäthylensegment ein Molekulargewicht von 1000 besaß, wurde mit 0,3 Gew.-% APS als Polymerisationsinitiator versetzt.

Probe m3: Eine wässrige Lösung von 3 Gew.-% Polyäthylenglycoldimethacrylat, dessen Polyoxyäthylensegment ein Molekulargewicht von 2000 hatte, wurde mit 0,3 Gew.-% APS als Polymerisationsinitiator versetzt.

Probe m4: Eine wässrige Lösung von 3 Gew.-% Polyäthylenglycoltrimethacrylat, dessen Polyoxyäthylensegment ein Molekulargewicht von 1000 hatte, wurde mit 0,3 Gew.-% APS als Polymerisationsinitiator versetzt.

Probe m5: Eine wässrige Lösung von 3 Gew.-% Polyäthylenglycolmonomethacrylat, dessen Polyoxyäthylensegment ein Molekulargewicht von 1000 hatte, wurde mit 0,3 Gew.-% APS als Polymerisationsinitiator versetzt.

Jede der vorstehend genannten fünf Lösungen, die sich im Molekulargewicht und der Struktur des Polyäthylenglycols unterschieden, wurde gleichmäßig mittels einer Klötzvorrichtung aufgequetscht, und die anhaftende Menge wurde auf

2239592

88 Gew.-% eingestellt. Dann wurde der Stoff 3 Minuten bei 105°C in Gegenwart von erhitztem Wasserdampf behandelt und darauf die nicht umgesetzte Substanz in Wasser mit 0,05 Gew.-% eines Kuchens gewöhnlicher Seife bei 50°C verseift, um diese Substanz zu entfernen; darauf wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Tabelle 1

<div> <div>M*</div> <div>W*</div> <div>Probe m</div> </div>	Anhaftemenge in %			Maß der statischen Elektrizität (V)	
	vor	nach	Verlust-verhältnis	vor	nach
1	2.42	2.19	9.50	522	826
2	2.33	2.11	9.44	259	310
3	2.38	2.12	10.92	248	292
4	2.65	2.28	6.94	251	283
5	1.10	0.41	62.75	1205	3252
leer	-	-	-	5380	5460

M\* = gemessen

W\* = gewaschen.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß mit zunehmendem Molekulargewicht des Polyäthylenglycols das Ausmaß an erzeugter statischer Elektrizität abnimmt. Verglichen mit Monovinylverbindungen waren Divinyl- und Trivinylverbindungen in der Halt-

barkeit und Hafteigenschaft ausgezeichnet. Es war auch ersichtlich, daß das Molekulargewicht des Polyoxyäthylensegmentes von mindestens 1000 ausgezeichnete antistatische Eigenschaften ergab. Die Filmdicken von m1 bis m4 waren zu dieser Zeit etwa  $0,8 \mu$  auf Grund Beobachtung unter einem Elektronenmikroskop.

#### Beispiel 2

Ein Trikotwirkstoff wurde erhalten durch Wirken eines Polyamidgarnes, bestehend aus  $\epsilon$ -Caprolactam von 40 Denier und 10 Fäden, das einer Vorwärmhärtung und Beuchung unterzogen war. Unter Benutzung einer Lösung mit diesem polymerisierbaren ungesättigten Vinyl wurde eine 5 %-ige wässrige Lösung von Polyäthylenglycoldiacrylat, dessen Polyoxyäthylensegment ein Molekulargewicht von 1000 hatte, mit 0,5 % Kaliumpersulfat als Polymerisationsinitiator versetzt, und die Probe wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 behandelt. In diesem Fall wurde die anhaftende Menge auf 79 Gew.-% eingestellt. Dann wurde ein Teil der erhaltenen Probe fünf Minuten bei  $105^{\circ}\text{C}$  mit erhitztem Wasserdampf behandelt, während der andere Teil bei  $110^{\circ}\text{C}$  getrocknet und darauf die trockenbehandelte Probe 45 Sekunden bei  $160^{\circ}\text{C}$  behandelt wurde. Die so behandelte überzogene Probe wurde verseift, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wie in Beispiel 1. Die zu messenden Testwerte und die Meßmethode waren völlig dieselben wie in Beispiel 1, die erhaltenen Ergebnisse finden sich in der nachstehenden Tabelle.

Tabelle 2

Behand- lungs- methode	M*	Anhaftmenge in %		Maß der statischen Elektrizität (V)		
	W*	vor	nach	Verlust- verhältnis	vor	nach
trockene Warmbehandlung		0,6	0,41	31,1	3250	4360
Dampfwarm- behandlung		3,5	3,1	11,4	238	326
leer		-	-	-	8820	9050

M \* = gemessen

W \* = gewaschen.

Tabelle 2 zeigt, daß die polymerisierbare Verbindung in Gegenwart von Luft, wie bei der trockenen Warmbehandlung, nur schwer zur Polymerisation zu bringen war, aber in Gegenwart von Dampf, nämlich bei einer feuchten Warmbehandlung, vollständig polymerisieren konnte. Bei der trocknen Warmbehandlung jedoch wurden einige Effekte beobachtet. Tabelle 2 zeigt auch, daß Polymerisation in einem Lösungsmitteldampf möglich war, wie er für das Feuchtbad benutzt wurde. In einem System, in welchem keine große Luftmenge vorhanden war, tritt die Reaktion in derselben Weise ein, wie bei einer sogenannten allgemeinen Vinylpolymerisation.

### Beispiel 3

Ein Einzelgarn mit der Garnzahl 48, bestehend aus Polyacrylnitril, wurde benutzt. Ein Zweifachwirkstoff wurde in üblicher



Weise gebeut und in ein Klotzbad eingetaucht, das durch Zugabe von 0,5 Gew.-% APS als Polymerisationsinitiator zu einer 3 %-igen wässrigen Lösung von Polyäthylenglycol-diacrylat mit einem Molekulargewicht des Polyoxyäthylen-segmentes von 1000 erhalten worden war. Der Stoff wurde gleichmäßig ausgequetscht, um die anhaftende Menge auf 125 Gew.-% einzustellen, und darauf 5 Minuten bei 105°C mit Dampf warm behandelt. Andererseits wurde der Stoff in ein Klotzbad eingetaucht, das durch Zusatz von 0,3 Gew.-% APS als Polymerisationsinitiator zu einer 1 %-igen wässrigen Lösung eines Polymers derselben Art, wie oben erwähnt, erhalten war, und auf 100°C erhitzt. Darauf wurden die beiden Stoffe in derselben Weise wie in Beispiel 1 behandelt und geprüft. Die Ergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 3

Behandlungs- methode	M*		Maß der statischen Elektrizität (V)		
	W*		Verlust- verhältnis		
	vor	nach		vor	nach
* Einleg- behandlung	0,60	0,50	17,0	2650	2400
Dampf- behandlung	3,52	3,08	12,5	820	980
leer	-	-	-	7350	7640

M\* = gemessen  
W\* = gewaschen

\* Einlegbehandlung: Das Klotzbad wurde auf 100°C erhitzt, und die Probe wurde eine vorbestimmte Zeit darin eingetaucht.

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, war die der Eintauchbehandlung unterzogene Probe schlecht, hinsichtlich anhaftender Menge und antistatischer Eigenschaften. Wenn bei der Einlegbehandlung die Erwärmung fortschritt, schritt auch Homopolysierung fort, und wenn die Temperatur  $100^{\circ}\text{C}$  erreichte, ergab sich fast unmittelbar (innerhalb 10 Minuten) Gelierung. Infolgedessen war die Bildung eines Filmes auf der Faseroberfläche schwierig. Die Einlegmethode war jedoch nicht völlig unbefriedigend, sondern gewisse Verbesserungen wurden hervorgerufen.

#### Beispiel 4

Ein Kreponstoff, der durch Weben eines Polyolefinfadengarns von 50 Denier und 24 Fäden erhalten war, wurde wie in Beispiel 1 gebeucht und in ein Klotzbad eingelegt, das man durch Zusatz von 0,5 Gew.-% Benzoylperoxyd als Polymerisierinitiator zu einer 5 %-igen Tetrachloräthylenlösung von Polyäthylenglycoltrimethylacrylat mit einem Polyoxyäthylensegment eines Molekulargewichtes von 1000 erhalten hatte. Die anhaftende Menge wurde auf 43 % eingestellt, der Stoff wurde 3 Minuten bei  $120^{\circ}\text{C}$  in gesättigtem Tetrachloräthyldampf behandelt, 20 Minuten bei  $50^{\circ}\text{C}$  in Aceton eingelegt, um Homopolymer zu entfernen, und darauf 1 Minute bei  $160^{\circ}\text{C}$  trocken warm behandelt. Darauf wurde der Stoff in derselben Weise wie in Beispiel 1 behandelt, um die aus der folgenden Tabelle ersichtlichen Ergebnisse zu erhalten.

Tabelle 4

<div style="text-align: center;"> <math>M^*</math>  <math>W^*</math>                      Behand- lungs- methode                 </div>	Anhaftmenge in %		Maß der statischen Elektrizität (V)	
	vor	nach	Verlust- verhältnis	vor nach
Lösungs- mittel- behandlung	1,97	1,76	10,6	730 860
leer	-	-	-	10000 10000

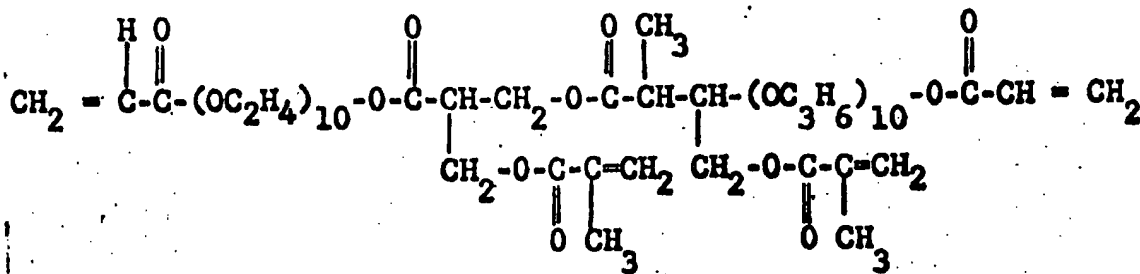
$M^*$  = gemessen

$W^*$  = gewaschen.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wird das Ziel der Erfindung in befriedigender Weise erreicht, wenn man eine Lösungsmittelbehandlung durchführt.

Beispiel 5

Derselbe Polyesterstoff wie in Beispiel 1 wurde eingelegt und geklotzt in einer 3 %-igen wässrigen Lösung einer Verbindung der Formel



mit 0,5 % Kaliumpersulfat versetzt, dann wurde der Stoff so ausgequetscht, daß 90 % anhafteten, und darauf 5 Minuten in

Dampf behandelt. Dann wurde der Stoff in derselben Weise wie in Beispiel 1 verseift und schließlich auf die anhaftende Menge gemessen, um 25 % zu erhalten. Wenn die Reibspannungen vor dem Waschen und nach dem Waschen 10-mal bei diesem Beispiel gemessen wurden, betrugen die Ergebnisse 550 V, bzw. 280 V bei 20°C und 40 % relativer Luftfeuchtigkeit.

#### Beispiel 6

Die in diesem Beispiel benutzten Proben sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Der hier benutzte Polyester war eine normale Polyesterfaser, bestehend aus Äthylenglycol und Terephthalsäure für Kleidung, und das benutzte Polyamid war gewöhnliches Nylon 6, das durch Polymerisieren von Caprolactam erhalten worden war.

Tabelle 5

No.	Material	Denier-Zahl der Fäden	Name des gewirkten oder gewebten Stoffes	Dicke (mm)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )
1	Polyester	75 - 24	Taft	0,095	0,84
2	"	50 - 24	Köper	0,085	0,70
3	"	75 - 24	Köper	0,14	1,03
4	"	250 - 84	Mattkammgarn*	0,55	0,23
5	"	75 - 24	Tropical*	0,19	0,43
6	Polyester 65% Reyon 35%	A**	Popeline	0,31	0,15
7	Polyamid	30 - 6	Trikot	0,11	0,56
8	"	50 - 24	Taft	0,080	0,73
9	"	50 - 24	Jersey*	0,58	0,21

\* unter Benutzung eines bearbeiteten Garns.  
A\*\* S-Twist 40 S/2, S (Z)-30 S/2.

Bevor die Proben der antistatischen Behandlung unterzogen wurden, erfolgten die folgenden Behandlungen:

Gewöhnliche Stoffe wurden nach 30 sekundenlanger Erhitzung auf 180°C 30 Minuten in einer wässrigen Lösung von 2 g/Liter Soda und 1 g/Liter Sandet CL-80 (ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel, hergestellt von Sanyo Kasei Co., Ltd.) gebeucht.

Ein Trikotwirkstoff wurde ähnlich behandelt.

Gewirkte und gewebte Stoffe unter Verwendung vorbehandelter Garne wurden in entspanntem Zustand 30 Sekunden bei 30°C in Wasser behandelt, darauf in ähnlicher Weise gebeucht, und dann 30 Sekunden auf 180°C erhitzt.

In Tabelle 6 finden sich die Meßergebnisse der Eigenschaften dieser Stoffe nach den Behandlungen.

Das hier benutzte Behandlungsmittel X war eine wässrige Lösung von 25 % Mischpolymer, erhalten durch Copolymerisieren eines gemischten Monomers mit einem Gelierungspunkt von 25, erhalten durch Vermischen von Methoxypolyäthylenglycolmethacrylat mit einem Molekulargewicht von 1200, und Polyäthylenglycoldimethacrylat mit einem Molekulargewicht von 1100 und Acrylnitril in einem Verhältnis von 75 % : 25 %.

Das hier benutzte Behandlungsmittel Y war eine wasserlösliche Emulsion von 50 % eines Mischpolymers, erhalten durch Copolymerisation von 30 % Dimethylterephthalat, 20 % Äthylenglycol und 50 % Polyäthylenglycol mit einem Molekulargewicht 2000.

Das hier benutzte Behandlungsmittel Z war eine flüssige Wasserdispersion, enthaltend 30 % p-ß-Methacryloxyäthyl-diäthylmethyllammonium-methoxysulfat.

Die Behandlungsmethode bestand im Klotzen des Behandlungsmittels in dem Wirk- oder Webstoff bei den in Tabelle 6 angegebenen Konzentrationen, darauf folgende 3 minuten-lange Trocknung des Stoffes bei 120°C, und schließlich 40 Sekunden Warmabbindung des Stoffes bei 160°C.

Bei einem Polyester-Reyon-Mischstoff, d.h. Nr.6 in Tabelle 5, wurde als knitterfestmachendes und den Griff verbesserndes Mittel hinsichtlich des Reyons das folgende Harzbehandlungsmittel in einer Mischung mit dem Behandlungsmittel der Tabelle 6 für die Klotzbehandlung vorgesehen.

Harzbehandlungsmittel:

Uramin T 101 (hergestellt von Mitsui Toatsu Chemical Industries Co., Ltd.)	6 %
Beccamin P426, (hergestellt von Japan Reichhold Co., Ltd.)	1 %
Noransilikonweichmacher (" )	1 %
Zn(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,2 %

Die erhaltenen behandelten Wirk- und Webstoffe wurden in üblicher Weise gebeucht und darauf sorgfältig mit Wasser gewaschen. Die erhaltenen Ergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle:

Tabelle 6

No.	Probennummer aus Tabelle 5	Behandlungsmittel	Konzentration (g/Liter)	Aufnahme (%)	Reibungsspannung (V)	
					ursprüng- licher Stoff	nach Waschung
1	1	-	-	-	4300	5200
2	2	-	-	-	4200	5600
3	3	-	-	-	5600	8100
4	4	-	-	-	5300	5400
5	5	-	-	-	5200	6300
6	6	-	-	-	3600	5400
7	7	-	-	-	4200	4600
8	8	-	-	-	3900	4300
9	9	-	-	-	6100	6300

(Fortsetzg.)

2239592



Tabelle 6

(Fortsetzg.)

No.	Probennummer aus Tabelle 5	Behandlungsmittel	Konzentration (g/Liter)	Aufnahme (%)	Reibungsspannung (V)	
					ursprüng- licher Stoff	nach Waschung
10	1	X	50	38	600	4200
11	2	"	"	41	360	4500
12	3	"	"	42	390	5100
13	4	"	26	94	120	1100
14	5	"	35	62	260	1600
15	6	"	25	85	240	1900
16	7	"	"	80	380	2800
17	8	"	50	41	520	3900
18	9	"	25	90	420	1800

(Fortsetzg.)

2239592

Tabelle 6

(Fortsetzg.)

No.	Probennummer aus Tabelle 5	Behandlungsmittel	Konzentration (g/Liter)	Aufnahme (%)	Reibungsspannung (V)	
					ursprüng- licher Stoff	nach Waschung
19	1	Y	50	40	560	4500
20	3	"	"	45	410	4300
21	4	"	25	96	230	4800
22	6	"	"	88	320	4200
23	8	"	50	44	450	4100
24	9	"	25	94	560	5200

(Fortsetzg.)

2239592

Tabelle 6

(Fortsetzg.)

No.	Probennummer aus Tabelle 5	Behandlungsmittel	Konzentration (g/Liter)	Aufnahme (%)	Reibungsspannung (V)	
					ursprüng- licher Stoff	nach Waschung
25	1	Z	50	37	340	5800
26	3	"	"	42	260	5900
27	4	"	25	91	120	6300
28	6	"	"	83	230	5500
29	8	"	60	43	190	3900
30	9	"	25	88	370	6800

(Fortsetzg.)

2239592

Tabelle 6  
(Fortsetzg.)

No.	Probennummer aus Tabelle 5	Behandlungsmittel	Konzentration (g/Liter)	Aufnahme (%)	Reibungsspannung (V) ursprüng- licher Stoff	nach Waschung
31	1	X	100	42	280	3700
32	3	X	"	45	150	3200
33	4	"	50	98	80	900
34	6	X	50	91	120	1400
35	8	"	100	46	310	8700
36	9	"	50	96	230	1100
37	4	Y	50	100	120	4200
38	6	"	"	93	90	3800
39	4	Z	50	95	110	5900
40	6	"	"	90	160	5260

309809/1040

2239592

Aus den Ergebnissen der Tabelle 6 ist zu entnehmen, daß bei Benutzung des Behandlungsmittels X (siehe Nummern 14, 13, 15 und 18) Proben mit niedrigen Dichten unterhalb  $0,5 \text{ g/cm}^3$  ausgezeichnete antistatische Eigenschaften erteilt wurden. Andererseits wurde mit einem gewöhnlichen antistatischen Mittel, wie Y und Z, keine gute Haltbarkeit erreicht, selbst wenn die Proben niedrige Dichten hatten (Nummern 19 bis 30).

Andererseits entsprach es der Erwartung, daß bei Erhöhung der Konzentration gute Ergebnisse erhalten würden, selbst wenn die Proben hohe Dichten hatten. Hierzu wurden Nr. 31 bis 40 durchgeführt. Selbst wenn man aber das Behandlungsmittel X benutzte, wurden keine guten Ergebnisse der Proben mit hohen Dichten erzielt. Was Y und Z betrifft, so waren auch keinerlei Effekte bei Erhöhung der Konzentration zu erkennen.

Aus dem Ergebnis von Nr. 18 ist zu entnehmen, daß ein ähnliches Ergebnis erhalten wurde, wenn die Probe ein Wirkstoff war. Aus den Ergebnissen von Nr. 16, 17, 18, 35 und 36 war zu entnehmen, daß ähnliche Effekte erreicht wurden, wenn die Proben aus Polyamid bestanden.

#### Beispiel 7

Eine wässrige Lösung von 2 Gew.-% Polyäthylenglycoldimethacrylat, dessen Polyäthylenglycolanteil ein Molekulargewicht von 1000 hatte, und 0,3 % Ammoniumpersulfat wurde auf die Proben der Tabelle 5, Beispiel 6, geklotzt, die Proben wurden 2 Minuten

mit Dampf auf 105°C erhitzt. Darauf wurden die Proben gebeucht und wie in Beispiel 6 gewaschen und auf ihre Reibspannung bei 20°C und 40 % relativer Luftfeuchtigkeit gemessen. Die Ergebnisse der folgenden Tabelle wurden erhalten:

Tabelle 7

No.	Proben- nummer der Tabelle 5	Aufnahme (%)	Reibungsspannung (V)	
			ursprünglicher Stoff	nach dem Waschen
1	2	40	450	3100
2	3	41	320	2900
3	4	92	100	520
4	6	83	200	630
5	8	40	610	3250
6	9	90	360	1100

Auf Tabelle 7 geht hervor, daß die Proben Nr. 3, 4 und 6 mit niedrigen Dichten ausgezeichnete antistatische Eigenschaften zeigten. Verglichen mit den Werten der Tabelle 6 war ersichtlich, daß durch Dampfbehandlung bessere antistatische Eigenschaften erhalten wurden.

Beispiel 8

Ein Polyestergarn aus Polyäthylenterephthalat von 75 Denier und 24 Fäden wurde falsch gezwirnt, um einen Stoff von Amunzentönung zu fertigen, der nach üblichen Methoden ent-

schlichtet und gebeucht, darauf mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Alsdann wurde der Stoff in Behandlungsmitteln der in Tabelle 8 angegebenen Ansätze eingelegt und durch eine Klotzmaschine gleichmäßig ausgequetscht. Das Aufnahmeverhältnis betrug dabei 81 %. Dann wurden die Stoffe in einer feucht-warmen Dampfatmosphäre von 100°C eingelegt und 5 Minuten warm behandelt, darauf Marseille-Seife (0,05 Gew.-%) 1 Minute bei 50°C behandelt, ausreichend mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die erhaltenen Proben wurden eine vorbestimmte Zeit unter den vorstehenden Waschbedingungen gewaschen, und die Umgebung der Proben wurde auf vorbestimmte Temperaturen und Feuchtigkeit eingestellt. Darauf wurden die erzeugten Grade an statischer Elektrizität nach der oben erwähnten Methode gemessen. Es wurden die in der Tabelle 9 angegebenen Ergebnisse erhalten.

Tabelle 8

m	Verhältnis von vermischten Bearbeitungsmitteln <sup>1)</sup> in g/g	Verhältnis von Behandlungsmitteln, berechnet als Fest- stoff in g/g	Bemer- kungen
1	A-1 <sup>2)</sup> /C-1 <sup>3)</sup> = 100/0	20/0	
2	" = 100/2	20/0,6	
3	" = 100/5	20/1.5	
4	" = 100/10	20/3	
5	" = 100/27	20/8	
6	" = 100/33	20/9.9	

Tabelle 8 (Fortsetzg.)

m Verhältnis von  
vermischten  
Bearbeitungsmitteln<sup>1)</sup>  
in g/g

Verhältnis von  
Behandlungsmitteln,  
berechnet als Fest-  
stoff in g/g

Bemer-  
kungen

7	A-1/D-1 <sup>4)</sup>	= 50/0	10/0	
8	"	= 50/1.7	10/1.5	
9	"	= 50/2.2	10/2	
10	"	= 50/4.5	10/4	
11	"	= 50/5.5	10/5	
12	B-1 <sup>5)</sup> /C-1	= 100/0	20/0	als Katalysator wurde eine Lö- sung von 5 g/Liter Ammoniumpersulfat zugesetzt.
13	"	= 100/2	20/0,6	
14	"	= 100/5	20/1.5	
15	"	= 100/10	20/3	
16	"	= 100/27	20/8	
17	"	= 100/33	20/9,9	
18	B-1/D-1	= 50/0	10/0	
19	"	= 50/1.7	10/1.5	
20	"	= 50/2.2	10/2	
21	"	= 50/4.5	10/4	
22	"	= 50/5.5	10/5	



Fußnoten:

- 1) Gewichtsverhältnis eines Verarbeitungsmittels in 1 Liter einer eingestellten Bearbeitungsmittel-lösung.
- 2) 20 gewichtsprozentige wässrige Lösung eines Misch-polymers, das durch Copolymerisieren einer Mischung von 70 : 30 Gew.-% Methoxypolyäthylenglycolmethacrylat und Acrylnitril erhalten war.
- 3) 30 %-ige wässrige Lösung von Poly- $\beta$ -methacryloxymethyl-diäthylmethyl-ammonium-methoxysulfat.
- 4) 90 %-ige wässrige flüssige Dispersion von Octadecyl-äthylharnstoff.
- 5) 20 %-ige wässrige Lösung von Polyäthylenglycoldimeth-acrylat, dessen Polyoxyäthylensegment ein Molekular-gewicht von 1000 hatte.

Tabelle 9

Reibungsspannung (V)						
m	20°C, 65 % rF			20°C, 40 % rF		
	0	10	30	0	10	30
1	5	410	800	400	2000	3450
2	5	200	230	280	1100	1250
3	0	150	190	240	800	1000
4	0	190	200	160	550	780
5	0	160	190	220	1000	1100
6	5	380	450	300	1500	1690
7	0	550	1000	630	2600	3600
8	0	210	230	320	1100	1350
9	0	210	240	370	1050	1400
10	5	330	370	400	1800	1950
11	10	540	600	590	2500	2580

(Fortsetzung.)

Tabelle 9  
(Fortsetzg.)

m	Reibungsspannung (V)					
	20°C, 65 % rF			20°C, 40 % rF		
	0	10	30	0	10	30
12	0	280	600	300	800	1200
13	0	100	140	190	400	420
14	0	80	110	200	270	300
15	0	75	100	150	190	220
16	0	130	170	230	370	360
17	0	280	330	250	750	760
18	10	430	780	530	1500	2000
19	0	170	190	260	500	670
20	0	180	200	280	500	640
21	5	240	290	330	720	830
22	5	400	450	470	1400	1580
unbe- handelt	2300	2550	2500	7000	7100	6900

M\* = gemessener Wert  
C\* = Meßbedingungen  
W\* = Waschhäufigkeit (Anzahl).

Bei A-1 allein oder B-1 allein (m1 und m12) wurden auch ausgezeichnete antistatische Eigenschaften erreicht. Nach der Erfindung werden jedoch viel bessere antistatische Eigenschaften bei einem kleineren Temperaturgradienten erreicht. Die antistatischen Eigenschaften nach 30-maligem Waschen nahmen nicht zu stark ab, verglichen mit m1 und m12, woraus sich ergibt, daß den Proben auch eine ausgezeichnete Haltbarkeit erteilt wurde.

Übrigens wurde jede Probe unter Benutzung eines öllöslichen Farbstoffes, Sudan -Schwarz B, gefärbt, und der Einfluß des antistatischen Mittels der Polyoxyäthylenreihe wurde ermittelt. Es ergab sich, daß unbehandelte Proben überhaupt nicht eingefärbt wurden, dagegen jedoch jede der behandelten Proben gut gefärbt wurde. Aus der Tatsache, daß Proben nach 30-maligem Waschen gut färbten, ergibt sich, daß der gemäß der Erfindung gebildete Film eine ausgezeichnete Haltbarkeit besitzt.

#### Beispiel 9

Ein Polyesterstoff von Amunzentönung, wie er in Beispiel 8 benutzt wurde, wurde in die in Tabelle 10 angegebenen Behandlungsmittel eingetaucht, darin nach der Methode des Beispiels 8 behandelt, und gemessen wurden die Ausmaße der statischen Elektrizität, die auf diesen behandelten Stoffen erzeugt wurde. Man erhielt die Ergebnisse der folgenden Tabelle:

Tabelle 10

m	Verhältnis von vermischten Behandlungsmitteln <sup>1)</sup> (g/g)	Verhältnis von Behandlungsmitteln, berechnet als Feststoff g/g	Bemerkungen
23	A-2 <sup>2)</sup> /C-1 = 100/0	20/3	
24	A-3 <sup>3)</sup> /C-1 = "	"	
25	A-4 <sup>4)</sup> /C-1 = "	"	
26	A-5 <sup>5)</sup> /C-1 = "	"	
27	B-2 <sup>6)</sup> /C-1 = 50/5	10/1.5	als Katalysator wurde 5 g/Liter Ammoniumpersul- fatlösung zu- gesetzt
28	B-3 <sup>7)</sup> /C-1 = "	"	
29	B-4 <sup>8)</sup> /C-1 = "	"	

Fußnote:

- 1) Gewichtsverhältnis von Behandlungsmitteln in 1 Liter einer eingestellten Behandlungsmittellösung.
- 2) 20 gewichtsprozentige wässrige Lösung eines Mischpolymers, erhalten durch Copolymerisieren einer Mischung von 70 : 30 Gew.-% eines Mischmonomers mit einem Gelierungspunkt von 25, erhalten durch Vermischen von Methoxypolyäthylenglycolmethacrylat eines Molekulargewichtes von 1500 mit Polyäthylenglycoldimethacrylat eines Molekulargewichtes von 1100 mit Acrylnitril.
- 3) 20 %-ige wässrige Lösung eines Mischpolymers, erhalten durch Copolymerisieren einer Mischung von 60 zu 40 Gew.-% aus einem gemäß 2) erhaltenen Mischmonomer mit Acrylnitril.
- 4) 20 %-ige wässrige Lösung eines Mischpolymers, erhalten durch Copolymerisieren einer Mischung von 70 : 30 Gew.-% eines Monomergemisches, erhalten wie oben in 3) mit Äthylenglycoldiacrylat.

2239592

- 5) 20 %-ige wässrige Lösung eines Mischpolymers, erhalten durch Vopolymerisieren einer Mischung von 70 : 30 Gew.-% aus Methoxypolyäthylenglycolmethacrylats eines Molekulargewichts von 6500 mit Acrylnitril.
- 6) 20 %-ige wässrige Lösung von Polyäthylenglycoldimethacrylat, dessen Polyoxyäthylensegment ein Molekulargewicht von 1000 hatte.
- 7) 20 %-ige wässrige Lösung von Polyäthylenglycoldimethacrylat, dessen Polyoxyäthylensegment ein Molekulargewicht von 5000 hatte.
- 8) 20 %-ige wässrige Lösung von Polyäthylenglycoltrimethacrylat, dessen Polyoxyäthylensegment ein Molekulargewicht von 1000 hatte.

Tabelle 11

m	M*	C*	W*	Reibungsspannung (V)					
				20°C, 65% rF			20°C, 40% rF		
				0	10	30	0	10	30
23				0	190	220	150	520	700
24				0	190	210	140	490	670
25				0	170	190	150	380	720
26				0	200	210	150	450	690
27				0	160	200	230	750	890
28				0	140	190	210	690	1000
29				0	170	210	200	680	780

M\* = gemessener Wert

C\* = gemessene Bedingungen

W\* = Waschungshäufigkeit (Anzahl)

309809/1040

Vergleichsbeispiel 1

Derselbe Polyesterstoff, wie in Beispiel 8 benutzt, wurde in 1 Liter einer so eingestellten wässrigen Lösung eingelegt, daß das Feststoffverhältnis am Behandlungsmittel A-2/C-1 = 8/20 (g/g) werden würde, wobei 1 Liter einer wässrigen Lösung mit 20 g nur C-1 als Feststoff derselben Behandlung wie in Beispiel 8 unterzogen wurde. Darauf wurden die Reibungsspannungen gemessen und die Ergebnisse der folgenden Tabelle erhalten:

Tabelle 12

<div> <div>M*</div> <div>C*</div> <div>S* \ W*</div> </div>	Reibungsspannung (V)					
	20°C, 65% RH			20°C, 40% RH		
	0	10	30	0	10	30
A-2/C-1=8/20	10	1000	2050	830	6300	7000
" = 0/20	15	1100	1980	790	6450	7000

M\* = gemessener Wert

C\* = gemessene Bedingungen

W\* = Waschungshäufigkeit (Anzahl)

S\* = Feststoffverhältnis der Behandlungsmittel in g/g

Durch Bearbeitung in einem System, worin C-1 in einer Überschußmenge vorlag, wurden keine solchen ausgezeichneten antistatischen Eigenschaften und Haltbarkeit, wie aus Beispiel 8 und 9 ersichtlich, erhalten. Außerdem waren bei hoher Temperatur die antistatischen Eigenschaften stark verschieden von denen, wenn die Temperatur niedrig war und der Temperaturgradient hoch war.

#### Beispiel 10

Derselbe Polyesterstoff wie in Beispiel 8 wurde mit Reagenzgemischen nach den Ansätzen der Tabelle 13 unter denselben Behandlungsbedingungen wie in Beispiel 8 unterzogen; darauf wurden die Reibspannungen gemessen und die Ergebnisse in Tabelle 14 erhalten.

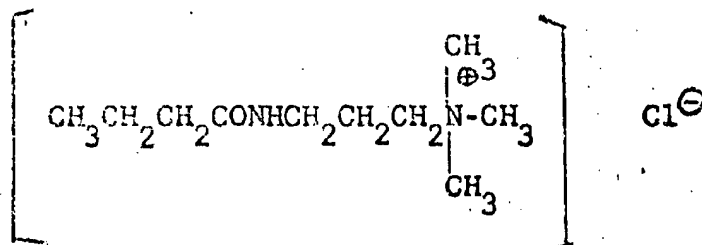
Tabelle 13

m	Mischungsverhältnis der Behandlungsmittel in g/g	Feststoffverhältnis der Behandlungsmittel in g/g
30	A-2/C-2 <sup>1)</sup> = 100/10	20/3
31	A-2/C-3 <sup>2)</sup> = "	"
32	A-2/C-4 <sup>3)</sup> = "	"
33	A-2/D-2 <sup>4)</sup> = 100/3.8	"
34	A-2/D-3 <sup>5)</sup> = 100/3.3	"

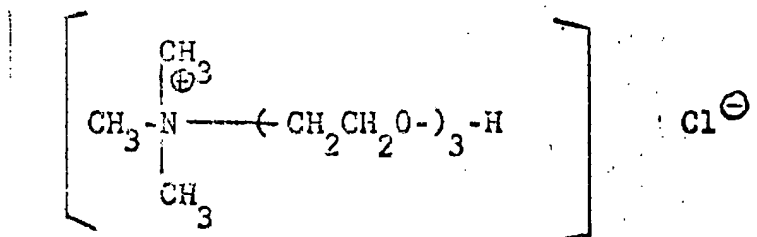


Bemerkung:

- 1) 30 %-ige wässrige Emulsion, hauptsächlich bestehend aus



- 2) 30 %-ige wässrige Emulsion, bestehend hauptsächlich aus



- 3) 30 %-ige wässrige Lösung, bestehend hauptsächlich aus Butyltrimethylammoniumsalz.
- 4) 80 Gew.-%-ige pastenartige Emulsion von Alkyläthylenharnstoff der allgemeinen Formel (E), worin  $n = 4$  war.
- 5) 90 Gew.-%-ige pastenartige Emulsion von Alkyläthylenharnstoff der allgemeinen Formel (E), worin  $n = 9$  war.

Tabelle 14

m	M*	Reibungsspannung (V)		
	C*	20°C, 40% RH		
	W*	0	10	30
30		160	690	740
31		140	720	790
32		140	650	710
33		140	660	720
34		170	740	800

Auch in diesem Beispiel wurden befriedigende antistatische Eigenschaften und Haltbarkeit erreicht. Wenn zur Bestätigung ein wie in Beispiel 8 gebildeter Film eingefärbt wurde, so erwiesen sich die Proben nach 3-maligen Waschen als gut gefärbt.

#### Beispiel 11

Eine Behandlungsflüssigkeit, bestehend aus 1 Liter wässriger Lösung mit einem Feststoffverhältnis der Behandlungsmittel A-2/C-1 von 20/8 wurde zubereitet und darin derselbe Polyesterstoff wie in Beispiel 8 eingelegt und gleichförmig mit einem Klotzgerät ausgequetscht. Das Aufnahmeverhältnis betrug zu diesem Zeitpunkt 85 %. Dann wurde der Stoff unter verschiedenerlei Bedingungen warm behandelt, und die Reibspannungen der erhaltenen Proben wurden in derselben Weise

wie in Beispiel 8 gemessen. Die Ergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 15

m	Warm- behandlungs- bedingungen	M*	Reibungsspannung (V)		
			C*		
			20°C, 40% rF		
		W*	0	10	30
35	feucht- warm (95°C/15 min)		240	1000	1750
36	" (100°C/10 min)		220	980	1050
37	" (120°C/5 min)		250	950	1060
38	" (135°C/2 min)		240	1000	1100
39	trocken- warm (100°C/5 min)		450	1800	2510
40	" (150°C/1 min)		490	2200	2900

Wenn die Heiztemperaturen niedrig waren, verlief die Reaktion der Filmbildung langsam, und dementsprechend wurde die Erhitzungsperiode länger. Wenn man eine Haltbarkeitsschätzung des Filmes auf Grund seiner Einfärbung wie in Beispiel 8 durchführte, so waren die der feuchten Warmbehandlung unterzogenen Proben besser als die der trocknen Warmbehandlung unterzogenen Proben. Wenn ferner die gebildeten Filme unter einem Mikroskop betrachtet wurden, waren die Proben nach der feuchten Warmbehandlung gleichmäßiger und glatter als die

Proben nach der trockenen Warmbehandlung.

Beispiel 12

Ein Polyestertrikotwirkstoff aus Garn von 75 Denier und 24 Fäden, einem Nylon-6-Trikotwirkstoff aus Fadengarn von 40 Denier und 10 Fäden, ein Polyacrylfaser-Zweifachwirkstoff aus einem Einzelgarn mit Garnzahl 48 und ein Polypropylenkreponwirkstoff aus Fadengarn mit 50 Denier und 24 Fäden (sämtlich nach Beuchen und Trocknen) wurden wie in Beispiel 8 mit demselben Behandlungsmittel wie m23 der Tabelle 9 behandelt. Die gemessenen Ergebnisse der Proben finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 16

m	Material	M*	C*	W*	Reibungsspannung (V)			
					20°C, 40 % rF.			
					0	10	30	unbehandelt
41	Polyester	1000	25000	2900	oberhalb 10000			
42	Polyamid	750	4100	4800	" 10000			
43	Polyacryl	350	4000	4700	" 10000			
44	Polypropylen	1200	3500	4200	" 10000			

Es war festzustellen, daß gemäß der Erfindung jeder der verschiedenen Fasern ausgezeichnete antistatische Eigenschaften erteilt wurden und die Erfindung einen besonders beachtlichen

Effekt bei Polyesterfasern entwickelte.

Beispiel 13

Ein Polyestergerarn von 75 Denier und 24 Fäden, bestehend aus Polyäthylenterephthalat wurde falsch gezwirnt, um einen Webstoff eines Tropicaltones zu fertigen. Dieser Stoff wurde nach bekannten Methoden gebeucht und gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Getrennt wurden die in der folgenden Tabelle genannten Behandlungsflüssigkeiten zubereitet.

Tabelle 17

Behandlungsflüssigkeit*		Mischungsverhältnis der Behandlungsmittel (g/g) *		
1	Methoxypolyäthylenglycolmethacrylat** /Trimethyloläthan-trimethacrylat			20/0
2	"	/	"	20/0.2
3	"	/	"	20/0.6
4	"	/	"	20/1
5	"	/	"	20/2
6	"	/	"	20/8
7	"	/	"	20/10
8	"	/	"	20/11

\*) Mischungsverhältnis in 1 Liter wässriger Lösung

\*\*) Molekulargewicht des Polyoxyäthylenanteiles betrug 1000.

Was das Trimethyloläthantrimethacrylat in Tabelle 17 betrifft, so wurde es nach Sammlung einer vorbestimmten Menge in einer kleinen Menge Toluol aufgelöst und mit OT-221-Lösung (nichtionisches oberflächenaktives Mittel, hergestellt von Nippon Oil and Fat Co. Ltd.) als Dispergiermittel versetzt, um eine Emulsion zuzubereiten. Darauf wurde in Wasser gewaschen und benutzt. Jede der zubereiteten Flüssigkeiten wurde mit Ammoniumpersulfat einer Konzentration von 2 g/l als Polymerisierkatalysator versetzt.

In die so zubereiteten Behandlungsflüssigkeiten wurde das Tropicalgewebe eingetaucht und durch ein Klotzgerät gleichmäßig ausgequetscht. Das Aufnahmeverhältnis betrug zu diesem Zeitpunkt 64 %. Dann wurde der Stoff in einer Wasserdampf-atmosphäre 5 Minuten bei 110°C warm behandelt. Ferner wurde der Stoff mit Seife (Marseille-Seife, 0,05 Gew.-%, 50°C, 1 Minute) behandelt und sorgfältig mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle:

Tabelle 18

Behandlung	E <sup>*</sup> 1 <sup>m</sup>	Reibungsspannung (V)			Harzanhaftverhältnis (%)		
		0	1	30	0	1	30
1		700	5800	6100	1.2	0	0
2		650	3300	5700	1.2	0.04	0
3		420	2100	2900	1.2	1.0	1.0
4		300	670	1500	1.4	1.4	1.3
5		340	450	1100	1.9	1.9	1.7
6		1200	1500	2100	2.2	2.1	2.1
7		2100	2300	2500	2.4	2.4	2.0
8		2400	2650	3800	2.4	2.4	2.1
unbehandelt		6500	6200	6300	-	-	-

E<sup>\*</sup> bedeutet der geschätzte Wert

W<sup>\*</sup> bedeutet Waschungsauflöslichkeit (Anzahl)

l<sup>\*</sup> bedeutet Flüssigkeit

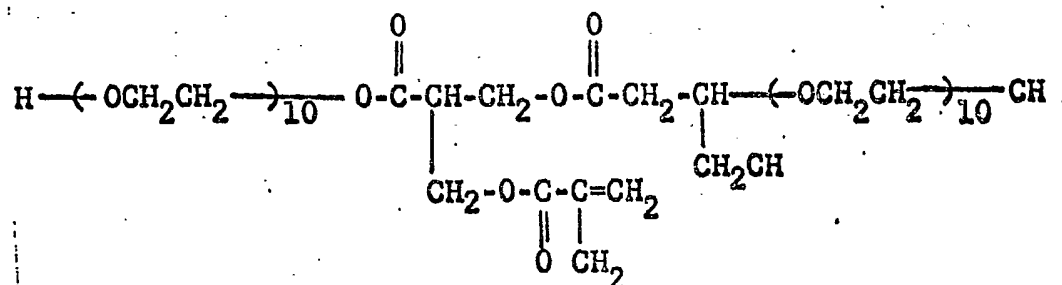
Aus den vorstehenden Ergebnissen ist ersichtlich, daß, wenn die Menge an 2-Methoxypolyäthylmethacrylat kleiner als 3 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Methoxypolyäthylenglycolmethacrylats wurde, ein Effekt, ähnlich dem eines Vernetzungsmittels auftrat und die verbleibende Harzmenge durch Waschen nicht verändert wurde. Gleichzeitig stieg die Rei-

bungsapannung, während die Haltbarkeit gut war. Wenn andererseits diese Menge geringer als 50 Gew.-% wurde, wurde das Verhältnis anhaftenden Harzes groß und der Abnahmegrad dieses Verhältnisses beim Waschen klein. Die Reibungsspannung wurde jedoch schlecht.

#### Beispiel 14

Außer einem Polyesterstoff von Tropicalton, wie er in Beispiel 13 benutzt wurde, wurde ein Zweifachpolyacrylfaserwirkstoff aus einem Einzelgarn einer Garnnummer 48 und ein Polypropylenkreponstoff aus einem Fadengarn von 50 Denier und 24 Fäden (jeweils nach Beuchen und Trocknen) benutzt.

Tetramethylolmethantetramethacrylat wurde so aufgenommen, daß 2 g/l zu 29 g/l einer Verbindung der Formel



wurden, und eine Emulsion wurde nach der Methode des Beispiels 13 zubereitet. Eine ähnliche wässrige Dispergierflüssigkeit mit 2 g/l Ammoniumpersulfat wurde zubereitet, in der die vorstehend genannten Stoffe eingetaucht und geklotzt wurden, wonauf sie mit Wasserdampf behandelt wurden. Dann wurden die Gewebe auf Reibespannung gemessen. Die Ergebnisse finden sich in den Tabellen 19 und 20.



Tabelle 19

<div> <div> <div><math>E^*</math></div> <div><math>W^*</math></div> </div> <div>Probe</div> </div>	Reibungsspannung (V)			
	0	1	30	nicht behandelt (vor waschung)
Polyestertropicalstoff	520	550	1600	6500
Polyacryl-2-fach-Wirkware	460	600	2100	10000 <
Polypropylencreponware	1050	1300	2900	10000 <

$E^*$  = geschätzter Wert

$W^*$  = Waschungshäufigkeit (Anzahl)

Tabelle 20

<div> <div> <div><math>E^*</math></div> <div><math>W^*</math></div> </div> <div></div> </div>	Reibungsspannung (V)		
	0	1	30
behandelte Ware	680	720	1700
nicht behandelte Ware	9400	9000	9000

Beispiel 15

(a) Methoxypolyäthylenglycolmethacrylat, dessen Polyoxyäthylenanteil ein Molekulargewicht von 400 hatte, und 2 g Trimethyloläthantrimethacrylat wurden aufgelöst und nach dem Verfahren des Beispiels 13 vermischt. Die Mischung wurde mit Wasser in

solcher Menge versetzt, daß 1 Liter einer Behandlungsflüssigkeit zubereitet wurde.

(b) Eine völlig identische Behandlungsflüssigkeit wie (a), wobei jedoch das Molekulargewicht des Polyoxyäthylenanteiles 2000 betrug, wurde zubereitet.

In jede der vorstehenden zwei Behandlungsflüssigkeiten wurde derselbe Stoff wie in Beispiel 13 eingetaucht, gleichmäßig mit einem Klotzgerät ausgequetscht, in ähnlicher Weise warm behandelt und auf Reibspannungen (V) und Verhältnis des anhaftenden Harzes gemessen. Die Ergebnisse finden sich in folgender Tabelle.

Tabelle 21

Proba	Reibungsapannung (V)			Verhältnis des anhaftenden Harzes (g)		
	0	1	30	0	1	30
a	1300	1520	2800	1.9	1.7	1.7
b	280	470	1300	1.4	1.4	1.2

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, hat zwar das Molekulargewicht des Polyoxalkylenanteiles keinen großen Einfluß, aber das mit einer Behandlungsflüssigkeit, deren Polyoxalkylenanteil ein relativ hohes Molekulargewicht hat, zeigte

ein zu bevorzugendes Ergebnis.

Wie jedoch aus anderen Beispielen ersichtlich, läßt sich vom Gesichtspunkt der Synthesetechnologie und des Effektes sagen, daß die günstigste Behandlungsflüssigkeit einen Polyoxyalkylenanteil mit einem Molekulargewicht von etwa 1000 bis 5000 hatte.

#### Beispiel 16

Ein Taftstoff, bestehend aus Polyäthylenterephthalatgarn von 50 Denier und 24 Fäden, erhalten durch Mischverspinnung von 1,5 % Natriumdodecylbenzolsulfonat als Ionenbestandteil und 1,5 % Polyäthylenglycol mit einem Molekulargewicht von 20 000 als elektrischer Leitfähigkeitsbestandteil mit Polyäthylenterephthalat wurde in einer wässrigen Lösung gebeucht, die 1 g/Liter Natriumcarbonat und 2 g/Liter eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels Sandet OL-80, (hergestellt von Sanyo Kasei Co., Ltd.) enthielt; der Stoff wurde in 2 % Mica-Weld STN (hergestellt von Nippon Kayaku Co., Ltd.) 120 Minuten bei 120°C gefärbt und getrocknet. Bei Anwendung dieses Beispiels wurden die folgenden antistatischen Behandlungen durchgeführt:

m	Behandlungsmittel	Konzentration (g/Liter)	Behandlungs- bedingungen
1	Polyäthylenglycol- (Mol.-Gewicht 600)- dimethacrylat	20	behandelt mit einer 2 g/l Strom Ammonium- persulfatlösung 5 Minuten bei 105°C
2	Polyäthylenglycol- (Mol.-Gewicht 600)- methacrylat	20	"
3	Polyäthylenglycol- (Mol.-Gewicht 1000)- trimethacrylat	20	"
4	keines	-	"

Eine Polyesterfaser, die nicht mit antistatischen Behandlungsmitteln vermischt worden war, wurde zu einem gleichartigen Taftstoff, wie oben erwähnt, verarbeitet. Der Stoff wurde gebeucht und mit einem fluoreszierenden Farbstoff gewärbt. Der gefärbte Stoff wurde wie bei m1 bis m4 angegeben behandelt und mit m5, 6, 7 und 8 bezeichnet.

Nach der Behandlung wurden die Proben in derselben Weise vor dem Färben gebeucht, um ein Polymer zu entfernen, das ein Homopolymer war und sich in einem Zustand befand, daß es leicht abfiel. Nach dem Trocknen wurden die Proben auf ihre Gewichtszunahme, Reibspannung und wasserabsorbierende Eigenschaften gemessen. Die Ergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 22.

m	Probe	Behandlungs- mittel	Gewichts- verhältnis- zunahme (%)	Reibungs- spannung (V)		wasserab- sorbierende Eigenschaft	
				W 0*	W 2*	W 0*	W 2*
1	modifizierter Polyester	Diester	0,7	240	490	0,8	38,0
2	"	Monoester	0,1	1050	2600	0,8	600 <
3	modifizierter Polyester	Triester	0,8	210	520	0,6	35,0
4	"	nicht- behandelt	0,0	2600	3100	250	600
5	unmodifi- zierter Poly- ester	Diester	0,7	650	1500	0,9	510
6	"	Monoester	0,1	1560	5300	2,1	600 <
7	"	Triester	0,7	590	1400	0,8	630
8	"	nicht- behandelt	0,0	5600	6800	240	600

W 0\* = nicht gewaschen  
W 2\*\* = zweimal gewaschen

Aus den Ergebnissen für die Proben m1 und m3 ist festzustellen, daß bei Anwendung von Diester oder Triester auf einem modifizierten Polyester die antistatischen Eigenschaften besonders verbessert wurden. Die Waschfestigkeit war ausgezeichnet.

Beispiel 17

Ein Salz, bestehend aus äquimolaren Mengen (Mischung) von Polyäthylenoxyd mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 4300, dessen Enden zu 95 % in Aminogruppen umgewandelt waren, und Adipinsäure sowie  $\epsilon$ -Caprolactam wurden benutzt, um ein Blockpolyätheramid zu erhalten, dessen Polyäthylen-segment ein Gewichtsverhältnis von 40 % hatte. Dieses Blockpolyätheramid, 0,2 % Titandioxyd und Nylon-6, wurden mischversponnen zu einem Garn von 30 Denier und 6 Fäden aus modifiziertem Polyamid, dessen Anteil an Polyäthylenoxyd-segment 1,5 Gew.-% betrug. Dieses Garn wurde zu einem 28 Gauge, 2 Streifen, 88 Zoll-Wirkstoff mit 74 Maschen/Zoll gewirkt. Nach dem Beuchen wurde der Stoff in entspanntem Zustand getrocknet und dann mit Behandlungsflüssigkeiten behandelt, deren Zusammensetzungen sich in der folgenden Tabelle unter den Nummern 1, 2, 3, 4 und 5 finden. Die anhaftenden Mengen betrugen zu diesem Zeitpunkt jeweils etwa 80 %.

Tabelle 23

N* / P*	Umsatz des Behandlungsmittels
Nr. 1	Eine Behandlungsflüssigkeit, erhalten durch Auflösung von 3 Gew.-% Polyäthylenglycoldimethacrylat mit einem Molekulargewicht des Polyoxyäthylensegmentes von 500 in Wasser unter Zusatz von 0,3 Gew.-% Ammoniumpersulfat als Polymerisierinitiator zu der wässrigen Lösung.

(Fortsetzg.)

Tabelle 23 (Fortsetzg.)

N*	P*	Umsatz des Behandlungsmittels
Nr.2		Eine Behandlungsflüssigkeit, erhalten durch Auflösung von 3 Gew.-% Polyäthylenglycoldimethacrylat mit einem Molekulargewicht des Polyoxyäthylensegmentes von 1000 in Wasser und Zusatz von 0,3 Gew.-% Ammoniumpersulfat als Polymerisierinitiator zu der wässrigen Lösung.
Nr.3		Behandlungsflüssigkeit, erhalten durch Auflösung von 3 Gew.-% Polyäthylenglycoldimethacrylat mit Molekulargewicht des Polyoxyäthylensegmentes von 2000 in Wasser und Zugabe von 0,3 Gew.-% Ammoniumpersulfat als Polymerinitiator zu der wässrigen Lösung.
Nr.4		Behandlungsflüssigkeit, erhalten durch Auflösung von 3 Gew.-% Polyäthylenglycoltrimethacrylat mit Molekulargewicht des Polyoxyäthylensegmentes von 1000 in Wasser und Zusatz von 0,3 Gew.-% Ammoniumpersulfat als Polymerisierinitiator zu der wässrigen Lösung.
Nr.5		Behandlungsflüssigkeit, erhalten durch Auflösung von 3 Gew.-% Polyäthylenglycolmonomethacrylat mit Molekulargewicht des Polyoxyäthylensegmentes von 1000 in Wasser und Zugabe von 0,3 Gew.-% Ammoniumpersulfat als Polymerisierinitiator zu der wässrigen Lösung.

P\* = Vorschrift oder Ansatz

N\* = Nummer der Behandlungsflüssigkeit.

Unmittelbar, nachdem jede der vorstehenden Behandlungsflüssigkeiten der Tabelle 23 als Klotzbad zubereitet war, wurde der Stoff darin eingetaucht und durch ein Klotzgerät gleichmäßig ausgequetscht. Dann wurden die erhaltenen Stoffe

3 Minuten bei 150°C in Gegenwart von erhitzten Wasserdampf behandelt. Darauf wurde die nicht umgesetzte Substanz mittels Seife (Marseillenseife, 0,05 Gew.-%, 5 Minuten bei 50°C) entfernt, und die Stoffe wurden mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Die gemessene Gewichtszunahme, die Wasserabsorptionsdauer und die Reibungsspannung der erhaltenen Probe finden sich in folgender Tabelle.

Tabelle 24

Behandlungs- nummer	Verhältnis der Gewichtszunahme (%)	Wasserabsorptions- dauer (Sekunden)	Reibungs- spannung (V)
fünfmal gewaschen			
Zeitpunkt 0			
Waschung 2-mal gewaschen			
1	1.5	3.8	320
2	1.6	4.0	210
3	1.4	5.0	360
4	1.3	6.1	380
5	0.2	600	700
6	unbehandelt blank	600	2200
			650
			520
			680
			580
			1900
			1800

Aus Tabelle 24 ist ersichtlich, daß im Falle von Nr.1 bis 4 das Verhältnis der Gewichtszunahme groß und die Haltbarkeit



der Wasserabsorptionseigenschaft und der antistatischen Eigenschaft ausgezeichnet waren. Im Falle Nr. 5, bei Bearbeitung mit dem Monovinylmonomer ergab sich nahezu keine Gewichtszunahme, und es war kein Effekt festzustellen.

### Beispiel 18

Ein Polyesterfadengarn von 250 Denier und 84 Fäden, das aus Polyäthylenterephthalat bestand, wurde falsch gezwirnt und darauf zu einem Stoff verwebt, der in entspanntem Zustand gebeucht wurde, um eine Probe mit einem Einheitsgewicht von  $300 \text{ g/m}^2$  zu erhalten. Unter Benutzung dieser Probe wurden die in der folgenden Tabelle genannten Behandlungen durchgeführt, um die in Tabelle 26 aufgeführten Ergebnisse zu erhalten.

Tabelle 25

Nr.	Behandlungsmittel	Konzentration (g/Liter)	Polymerisier- initiator
1	Methoxypolyäthylenglycol-(Molekulargewicht 600)-methacrylat	5	2 g/l Ammoniumpersulfat
2	"	"	0,5 g/l Benzoylpersulfat wurde in Aceton aufgelöst, dann wurde die erhaltene Lösung in ein Behandlungsbad dispergiert
3	Polyäthylenglycol-(Molekulargewicht 600)-dimethacrylat	"	2 g/l Ammoniumpersulfat

Tabelle 25 (Fortsetzg.)

4	Polyäthylenglycol- (Molekulargewicht 600)-dimethylacrylat	5	0,5 g/l Benzoyl- persulfat wurden in Aceton aufge- löst und die er- haltene Lösung dann in einem Be- handlungsbad dispergiert
5	Polyäthylenglycol- (Molekulargewicht 1000) - W - (α,α - dimethylacryloxy- methyl)-acetat- acrylat	"	"
6	Polyäthylenglycol- (Molekulargewicht 1000)-diacrylat	"	0,5 g/l Acetyl- peroxyd wurde in einem Behand- lungsbad aufge- löst

Bemerkung: Behandlungsbedingungen.

Die Probe wurde durch Eintauchung bei 100°C 30 Minuten bei einem Badverhältnis von 1 : 50 behandelt und darauf 30 Minuten bei 80°C mit einer wässrigen Lösung verseift, die 2 g/l eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels, nämlich Sandet CL-80 (hergestellt von Sanyo Kasei Co., Ltd.) und 1 g/l Natriumcarbonat, enthielt.

Tabelle 26

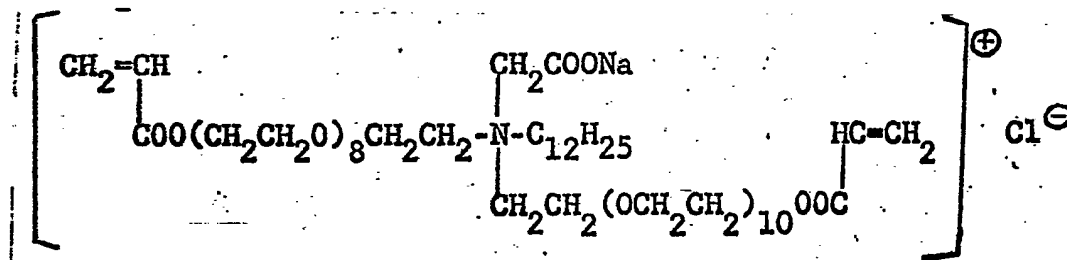
m der Tabelle 5	Verhältnis der Gewichts- zunahme (%)	Reibungsspannung (V)	
		vor dem Waschen	nach 10-mali- gem Waschen
1	0.0	6100	5800
2	0.2	3600	6200
3	0.1	3100	6500
4	12.1	450	640
5	11.6	180	480
6	10.2	170	5200

Aus den Ergebnissen der Tabelle 26 ist ersichtlich, daß im Falle von Methacrylat mit einer Vinylgruppe Gewichtszunahme und Verbesserung der antistatischen Eigenschaft nicht erzielt werden konnten, gleichgültig ob ein hydrophiler oder hydrophober Polymerisierinitiator benutzt wurde (m1 und m2). Bei Methacrylat mit 2 bis 3 Vinylgruppen (m3 bis m6) jedoch trat eine bemerkenswerte Gewichtszunahme auf, wenn ein hydrophober Polymerisierinitiator benutzt wurde, und die antistatischen Eigenschaften wurden ausgezeichnet (m 4, 5 und 6). Wenn man einen hydrophilen Polymerisierinitiator,

nämlich Ammoniumperoxyd, benutzt, wie bei m3, so ist die Gewichtszunahme nur gering, selbst wenn die Zahl der Vinylgruppen 2 betrug.

### Beispiel 19

Die Probe des Beispiels 18 wurde 30 Minuten bei 98°C in einer wässrigen Dispersion behandelt, die 5 g/l Polyäthylenglycoldiacrylat mit durch die folgende Formel wiedergegebenem quaternären Stickstoff und 0,5 g/l Benzoylperoxyd enthielt. Darauf wurde getrocknet und das Verhältnis der Gewichtszunahme gemessen. Es wurde jedoch keine Gewichtszunahme beobachtet. Die Formel war:



### Beispiel 20

Ein Polyesterwerg, dessen Faden eine Denierzahl von 2 hatte und dessen Gesamt-denier 400 000 war, wurde in eine Flüssigkeit eingetaucht, die durch Dispergierung von 10 g/l Polyäthylenglycoldimethacrylat mit einem Molekulargewicht des Polyäthylenglycolanteiles von 800 und 1 g/l Benzoylperoxyd in Wasser bei einem Badverhältnis von 1 : 30 erhalten war. Die Behandlung dauerte 60 Minuten bei 90°C. Nach dieser Behandlung wurde das Werg gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Darauf wurde das Verhältnis der Gewichtszunahme gemessen.

sen und eine Zunahme von 11,1 % beobachtet.

#### Beispiel 21

In einem 500 ml-Becher wurden 300 ml einer Mischung von 20 g/l wässriger Lösung von Polyäthylenglycoldimethacrylat mit einem Molekulargewicht des Polyäthylenglycolsegmentes von 1000 und 0,5 g/l wässriger Ammoniumpersulfatlösung eingegeben. Zwei Anteile der so zusammengesetzten Lösung wurden zubereitet. Der eine Anteil wurde bei 20°C Zimmertemperatur stehengelassen. In den anderen wurde kontinuierlich durch ein Glasrohr Luft in einer Geschwindigkeit von 120 ml/min eingeführt, und die wässrige Lösung wurde stehengelassen, so daß sie innerhalb 4,4 Stunden gelierte. Die gemischte wässrige Lösung jedoch, in die Wasser eingeführt worden war, polymerisierte nicht und war nach 50 Stunden beständig. Wenn man darauf die Lufteinführung unterbrach, gelierte die gemischte wässrige Lösung innerhalb 2 Stunden.

Die Ergebnisse der Versuche bezüglich der Haltbarkeit des Vinylmonomers in der wässrigen Lösung bei Änderung der Konzentration des Polyäthylenglycoldimethacrylats und Ammoniumpersulfats finden sich in Tabelle 27. In diesem Augenblick trat keine Verfärbung der Behandlungsflüssigkeit ein. Ferner wurde eine Flüssigkeit Nr.4 der Tabelle 27 50 Std. stehengelassen und auf Polyestertaft aufgeklotzt, worauf der behaftete Taft 5 Minuten mit Dampf bei 105°C behandelt wurde, um ein Verhältnis der Gewichtszunahme von 1,3 % zu erhalten.

Tabelle 27

Nr.	Monomer- konzentration (g/Liter)	Initiator- konzentration (g/Liter)	Bedin- gungen	Gelie- zeit (Polymeri- sation(h)	sonstiges
1	20	5	stehen- gelassen	4,4	-
2	"	"	mit Luft behandelt*	50	gelierte inner- halb 2 Stunden nach Abstellung der Luftbehandlg.
3	40	"	stehen- gelassen	4,6	-
4	"	"	behandelt mit Luft *	50	gelierte inner- halb 2 Stunden nach Abstellung der Luftbehandlg.
5	20	10	stehen- gelassen	4,5	-
6	"	"	behandelt mit Luft *	50	gelierte inner- halb 2 Stunden nach Abstellung der Luftbehandlg.
7	40	"	stehen- gelassen	2,4	-
8	"	"	behandelt mit Luft *	50	gelierte inner- halb 2 Stunden nach Abstellung der Luftbehandlg.
9	40	20	stehen- gelassen	1,3	-
10	"	"	behandelt mit Luft *	50	gelierte inner- halb 2 Stunden nach Abstellung der Luftbehandlg.

Bemerkung: Flüssigkeitstemperatur 25°C

\*) = zugeführte Luftmenge 120 ml/min  
(Flüssigkeit 300 ml).

Beispiel 22

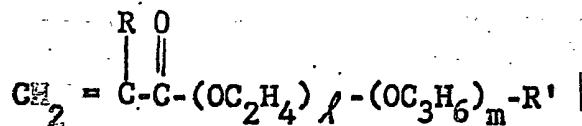
Ein Klotzgerät wurde so eingerichtet, daß ein Anteil von 10 cm eines 100 cm langen und 15 cm breiten matten Polyester-Kammgarnstoffes in Längsrichtung in eine Mischung einer wässrigen Lösung von 20 g/l Polyäthylenglycoldimethacrylat mit Molekulargewicht des Polyäthylenglycolanteiles von 1000 und 5 g/l Ammoniumpersulfats eingelegt wurde. Wenn der Stoff von einem Motor gedreht wurde, um ihn in der wässrigen Lösungsmischung bei Zimmertemperatur von 20°C kreisen zu lassen, so war selbst nach einem Zeitraum von 50 Stunden diese wässrige Lösung noch ohne Gelierung beständig. Wenn andererseits dieselbe wässrige Mischlösung stehengelassen wurde, gelierte sie innerhalb 4,5 Stunden. Wenn der vorstehende Versuch wiederholt wurde, jedoch der kreisende Stoff durch einen dünnen Polyesterkörper mit Einheitsgewicht von 70 g/m<sup>2</sup> ersetzt wurde, war festzustellen, daß keine Gelierung eintrat. Wenn diese wässrige Mischlösung in einen 1-Liter-Becher gebracht und Sauerstoff in einer Menge von 4,2 ml/min eingeführt wurde, gelierte die Lösung nicht. Wenn ferner ein ähnlicher Versuch durchgeführt wurde, indem man den Luftdurchfluß auf 2,1 ml/min verminderte, war zu beobachten, daß keine Gelierung eintrat. Wenn dann ein ähnlicher Versuch durchgeführt wurde, indem die Luftdurchflußmenge auf 1,05 ml/min herabgesetzt wurde, wobei Sauerstoff in 1 Liter der wässrigen Mischlösung eingeführt wurde, zeigte sich nach einem Zeitraum von 30 Stunden, daß die Viskosität anstieg und Polymerisation einsetzte.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1.) Verfahren zur Erteilung antistatischer, schmutzabstoßender und wasserabsorbierender Eigenschaften an eine Kunstfaserstruktur, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung, bestehend aus

(A) einem Monomer, das keine quaternäre Stickstoffverbindung enthält und mindestens zwei Acrylgruppen und/oder Methacrylgruppen an beiden Enden, einem Ende oder als Seitenkette der Hauptkette aufweist und hauptsächlich aus einem Polyalkylenoxydsegment besteht,

(B) einem Mischpolymer einer durch die folgende allgemeine Formel wiedergegebenen Verbindung mit einem polymerisierbaren Monomer und/oder einer Divinylverbindung



worin R Wasserstoff oder CH<sub>3</sub>, R' Chlor oder Brom, Jod, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> oder SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bedeuten,

$0 \leq m \leq 10$  und  $10 \leq l$  sind, oder

(C) eine Mischung einer Verbindung mit einer polymerisierbaren Vinylgruppe an einem Ende oder als Seitenkette eines Polyalkylenglycols, dessen Polyalkylenoxydsegment ein Molekulargewicht von 400 bis 10 000 hat, mit einem Vinylmonomer mit mindestens zwei Vinylgruppen auf der Faser zur Anhaftung bringt und die behaftete

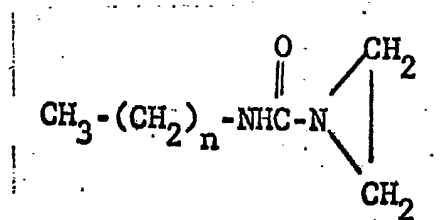
geändert gemäß Eingabe  
 eingegangen am 24.8.1977



Faserstruktur in Gegenwart von Feuchtigkeit warm behandelt.

- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die behaftete Faserstruktur mit Dampf behandelt wird.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserstruktur in eine wässrige Lösung der Verbindung eingetaucht und einer Polymerisationsbehandlung in der Wärme unterzogen wird.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation unter Benutzung eines Polymerisierinitiators, vorzugsweise in dispergierter Form, durchgeführt wird.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserstruktur aus einem Garn besteht.
- 6.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserstruktur eine Wirk- oder Webware ist.
- 7.) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichte der Wirk- oder Webware gleich oder kleiner als  $0,5 \text{ g/cm}^3$  ist.
- 8.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein

kationisches antistatisches Mittel, ein Alkyläthylenharnstoff, entsprechend der folgenden Formel

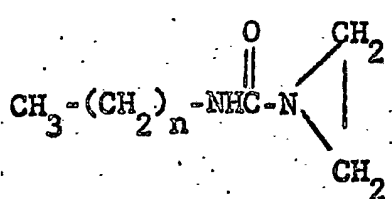


(worin  $5 \leq n \leq 30$ )

und ein Derivat hiervon gleichzeitig benutzt werden.

9.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (A) und ein kationisches antistatisches Mittel gleichzeitig benutzt werden.

10.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (A), ein durch die folgende Formel wiedergegebener Alkyläthylenharnstoff und ein Derivat hiervon gleichzeitig benutzt werden.

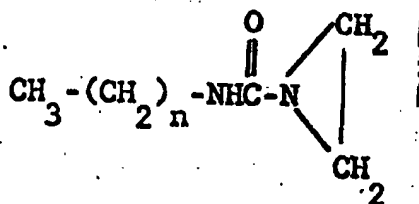


(worin  $5 \leq n \leq 30$ )

11.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) und ein kationisches antistatisches Mittel gleichzeitig benutzt werden.

2239592

- 12.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B), ein durch die folgende Formel wiedergegebener Alkyläthylenharnstoff und ein Derivat hiervon gleichzeitig benutzt werden,



(worin  $5 \leq n \leq 30$ ).

- 13.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Benutzung des Monomers Sauerstoff oder Luft in die Monomerlösung eingeblasen wird.
- 14.) Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die eingeblasene Sauerstoffmenge gleich oder größer als  $2,1 \text{ cm}^3/\text{l} \cdot \text{min}$  ist.
- 15.) Kunstfaserstruktur mit antistatischen, schmutzabweisenden und wasserabsorbierenden Eigenschaften, erhalten nach dem Verfahren des Anspruches 1.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ANTISTATIC FIBRES

Patent Number: ☐ GB1404804

Publication date: 1975-09-03

Inventor(s):

Applicant(s): TORAY INDUSTRIES

Requested Patent: ☐ DE2239592

Application Number: GB19720037323 19720810

Priority Number(s): JP19710060640 19710812

IPC Classification: D06M15/08; D06M15/36; C08L33/14; C08F20/28

EC Classification: D06M13/203, D06M13/372, D06M13/405, D06M13/487, D06M15/267

Equivalents: IT964924, ☐ JP48027066, JP51002559B

---

### Abstract

---

1404804 Coated antistatic textiles TORAY INDUSTRIES INC 10 Aug 1972 [12 Aug 1971] 37323/72  
Heading B2E [Also in Divisions C3 and D1] Antistatic synthetic fibres have a surface covered with a continuous film of a polymer, the film being present in an amount of 0.03 to 10% by weight of the fibre and having a thickness of from 0.01 to 10Å the polymer being derived from: (A) a monomer having at least two acrylate or methacrylate groups, a polyalkylene oxide segment which has a molecular weight of from 400 to 10000 forming a side chain in the monomer and/or a chain extending between two acrylate or methacrylate groups, and not containing quaternary nitrogen group; and/or (B) a copolymer derived from a compound of the general formula: wherein R represents a hydrogen or methyl group, R' represents chlorine, bromine, iodine, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, SCH<sub>3</sub> or SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 0 ≤ m ≤ 10 and 1 ≤ n ≤ 10 and a polymerisable monovinyl and/or divinyl compound not having a polyalkylene segment; and/or (C) a mixture of a compound having one polymerisable vinyl group and a polyalkylene oxide segment which has a molecular weight from 400 to 10000, and a vinyl monomer having at least two vinyl groups but not having a polyalkylene oxide segment. The specification discloses many examples of monomers and copolymers (A), (B), and (C). The polymer may be mixed with an alkylethylene urea derivative of formula: and a cationic surface active agent, e.g. a poly-methacryloxyethyl diethyl methyl ammonium methoxy sulphate, a quaternary ammonium salt, alkyl pyridinium salt, alkyl morpholinium salt, alkyl imidazolinium salt, and compounds of the following formulae: where R, R', R'', and R''' are hydrogen or lower alkyl, X is halogen and 5 ≤ m or n ≤ 30. The polymer or monomer solution or dispersion may be applied to the fibres in the presence of water vapour and/or a vapour of an organic solvent to polymerise the monomer and/or dry the polymer. The solution may be an aqueous or organic solvent solution. The dispersion is preferably aqueous. The process may be performed continuously or batchwise. The fibres may be polyamide, polyester, polyurethane, polyacrylonitrile, or polyolefin, and may be mixed with cotton or regenerated cellulose fibre. The polymer or monomer may be applied by immersing the fibres in the liquid, padding, coating, or spraying the fibres. The fibres may be in the form of filaments, yarns, tows and films composed of, or containing, a portion of synthetic fibres, non-woven fabrics, woven fabrics or knitted fabrics. The treated fibres have good soil release and water absorbing properties.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**